

# Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen  
Klasse E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder,  
F. Emich, R. Kremann, H. Mark, A. Skrabal und E. Späth

Geschäftsführende Herausgeber:

H. MARK und F. WESSELY

68. Band, 1. Heft

Mit 8 Textfiguren

(Ausgegeben im Mai 1936)



Leipzig und Wien 1936

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.  
Wien und Leipzig

Mh. Chem.

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 28.80

# Inhalt

	Seite
<i>Jagitsch R.</i> , Reaktionen im festen Zustand. (Mit 7 Textfiguren.) (Eingegangen am 7. 2. 1936.) . . . . .	1
<i>Dischendorfer O.</i> und <i>Verdino A.</i> , Über die Kondensation von Benzoin und Thymol. (1. Mitteilung). (Eingegangen am 11. 2. 1936.) . . . . .	10
<i>Wessely F.</i> , <i>Schönol K.</i> und <i>Isemann W.</i> , Zur Kenntnis der Bitterstoffe der Colombowurzel III. (Eingegangen am 24. 2. 1936.) . . . . .	21
<i>Hayek E.</i> , Über das komplexchemische Verhalten des Silberfluorides. (Eingegangen am 12. 3. 1936.) . . . . .	29
<i>Späth E.</i> , <i>Schmid L.</i> und <i>Sternberg H.</i> , Über Rhoeadin und Rhoegenin. (Eingegangen am 12. 3. 1936.) . . . . .	33
<i>Dischendorfer O.</i> und <i>Verdino A.</i> , Über die Kondensation von Benzoin und Thymohydrochinon. (Eingegangen am 10. 3. 1936.) . . . . .	41
<i>Redlich O.</i> und <i>Stricks W.</i> , Streuspektren von o-Dideuteriobenzol und N-Deuteriopyrrol. (Eingegangen am 31. 3. 1936.) . . . . .	47
<i>Lock G.</i> und <i>Nottes G.</i> , Über Derivate des 3,5-Dimethoxy-benzaldehydes. (V. Mitteilung.) (Eingegangen am 17. 3. 1936.) . . . . .	51
<i>Zechmeister L.</i> und <i>Cholnoky L. v.</i> , Dreißig Jahre Chromatographie. (Mit 1 Textfigur.) (Eingegangen am 28. 3. 1936.) . . . . .	68
<i>Binayendra Nath Sen</i> , Berichtigung zu der Arbeit „Das Liesegang-Phänomen bei der Fällung von Jod in Abwesenheit eines Gels . . . . .	80

## Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

- Dischendorfer O.* und *Verdino A.*, Über die Kondensation von Benzoin und Thymol. (2. Mitteilung.) (Eingegangen am 16. 4. 1936.)
- Jagitsch R.* und *Maschin A.*, Reaktionen im festen Zustand. (Mit 3 Textfiguren.) (Eingegangen am 20. 4. 1936.)
- Pestemer M.* und *Manschen F.*, Die Ultraviolettabsorption einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe. (4. Mitteilung.) (Mit 4 Textfiguren.) (Eingegangen am 20. 4. 1936.)
- Kailan A.* und *Rosenblatt S.*, Veresterungsgeschwindigkeiten von Alkoholen in Ameisen- und Essigsäure. (Eingegangen am 20. 4. 1936.)

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungsausschusses gesendet werden.



# Reaktionen im festen Zustand

untersucht nach der HAHN<sup>schen</sup> Emaniermethode

Von

R. JAGITSCH

Aus dem I. Chem. Institut der Universität Wien

(Mit 7 Figuren im Text)

(Eingegangen am 7. 2. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 23. 4. 1936)

## Vorbemerkungen zur Arbeit mit der Emaniermethode und Ziel der vorliegenden Untersuchung.

Die praktische Durchführung der Arbeit mit der Emaniermethode wurde schon früher beschrieben.<sup>1</sup> Hier soll nur das Prinzip dieser Methode kurz skizziert werden.

In ein Präparat wird ein eine Emanation lieferndes Radioelement möglichst homogen eingebaut. Änderungen im prozentuellen Austritt der gebildeten Emanation (im Emaniervermögen) zeigen Änderungen im Präparat an: Schrumpfung wasserreicher Gele, Austritt von chemisch gebundenem  $H_2O$ ,  $CO_2$ , Rekristallisation, Abgabe von Spuren  $H_2O$  bei hohen Temperaturen, Gitterumwandlung, Auflockerung des Gitters durch erhöhte Schwingungen bei hohen Temperaturen können so in einfacher Weise beobachtet werden.

Untersucht wurden bisher nach dieser Methode unter anderem Gläser, Metalle und Oxydkatalysatoren, woraus die Bedeutung der Emaniermethode auch für Praxis und Technik hervorgeht.

In nachfolgender Arbeit sollte nun diese Methode auch zur Untersuchung chemischer Reaktionen herangezogen werden.

Es war zu erwarten, daß die chemische Einwirkung bei gemischter Stoffe auf Verbindungen, deren Erhitzungsdiagramme durch vorhergehende Untersuchungen genau und stets reproduzierbar bekannt sind, sich in einer spezifischen Änderung der Diagramme bemerkbar machen wird.

Zur Untersuchung wurden vor allem solche Reaktionspartner herangezogen, welche bei der Zementbildung von Bedeutung sind, nämlich  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  und  $CaCO_3$ .

<sup>1</sup> O. HAHN und V. SENFTNER, Z. phys. Chem. **170** (1934) 191.

### Die verwendeten Präparate.

Die *Kieselsäure* wurde durch Einfließenlassen einer konzentrierten  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Lösung in verdünnte  $\text{HNO}_3$  ausgefällt. Das Gel wurde 25mal mit heißem Wasser, welches mit  $\text{HNO}_3$  angesäuert war, dekantiert; dann wurde das Präparat in einer schwach salpetersauren, wässrigen Radiothornitratlösung suspendiert, längere Zeit (etwa eine halbe Stunde) zur guten Durchmischung gerührt, dann Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion zugefügt, dabei wird das RdTh homogen an der großen Oberfläche des  $\text{SiO}_2$ -Gels niedergeschlagen. Nach dem Absaugen und Trocknen bei  $110^\circ\text{C}$  wurde das Präparat durch zweistündiges Erhitzen auf  $230^\circ\text{C}$  von Ammonnitrat befreit.

Das *Aluminiumhydroxyd* wurde bei  $60^\circ\text{C}$  aus einer  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung mit Ammoniak ausgefällt. Nach dem Erkalten der Fällungsflüssigkeit wurde eine wässrige Lösung des RdTh-Nitrats hinzugefügt, dann der Niederschlag mit kaltem, destillierten Wasser ausgewaschen, bis das Ausbleiben der Diphenylaminreaktion die gänzliche Entfernung der  $\text{NO}_3$ -Ionen anzeigte.

Das *Eisenhydroxyd* wurde nach einer Vorschrift von G. HÜTTIG<sup>2</sup> bei  $75^\circ\text{C}$  zusammen mit RdTh mit  $\text{NH}_3$  ausgefällt. Nachdem es 2 Tage an der Luft, dann weitere 5 Tage unter Luftabschluß aufbewahrt war, ergab die Analyse die Zusammensetzung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \cdot 105 \text{ H}_2\text{O}$ .

Vor der weiteren Untersuchung wurde das Präparat 2 Stunden lang bei  $200^\circ\text{C}$  getrocknet.

Als *Calciumcarbonat* wurde „Calciumcarbonat Kahlbaum p. a.“ verwendet.

### Erhitzung der gefällten Kieselsäure.

Das Präparat wurde im Verlaufe von 2 Stunden unter gleichförmigem Höhererhitzen von Zimmertemperatur auf etwa  $1200^\circ\text{C}$  gebracht und die Emanationsabgabe dabei fortlaufend gemessen.

Im Verlaufe dieser Untersuchung wurden so die E. V.-Temperaturkurven 5 verschiedener Proben des  $\text{SiO}_2$ -Präparates aufgenommen und diese stets übereinstimmend gefunden.

Kurve I in Figur 1 zeigt das Verhalten des  $\text{SiO}_2$  beim Erhitzen bis  $1140^\circ\text{C}$ ; Kurve II das beim Wiederabkühlen.

<sup>2</sup> H. KITTEL und G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 210 (1933) 26 f.



Auf der Abzisse sind die Temperaturen aufgetragen, auf der Ordinate die Größe der Aktivität.

Das lineare Ansteigen des E. V. mit der Temperatur, wie es Kurve I bis über  $500^{\circ}\text{C}$  anzeigt, entspricht einer ebenso linear ansteigenden Diffusion der Emanationsatome in den Poren der Kieselsäure.

Bei etwa  $530^{\circ}\text{C}$  erreicht dieser Anstieg seinen höchsten Punkt, bei  $540^{\circ}\text{C}$  fällt das E. V. bereits leicht ab und dieser Abfall dauert bis etwa  $575^{\circ}\text{C}$  an.

Von  $575^{\circ}\text{C}$  steigt das E. V. wieder linear an bis sich Abfall und Wiederanstieg bei  $830^{\circ}$  resp.  $880^{\circ}\text{C}$  wiederholen.

Der Anstieg nach  $880^{\circ}\text{C}$  wurde bis  $1140^{\circ}\text{C}$  weiter verfolgt.

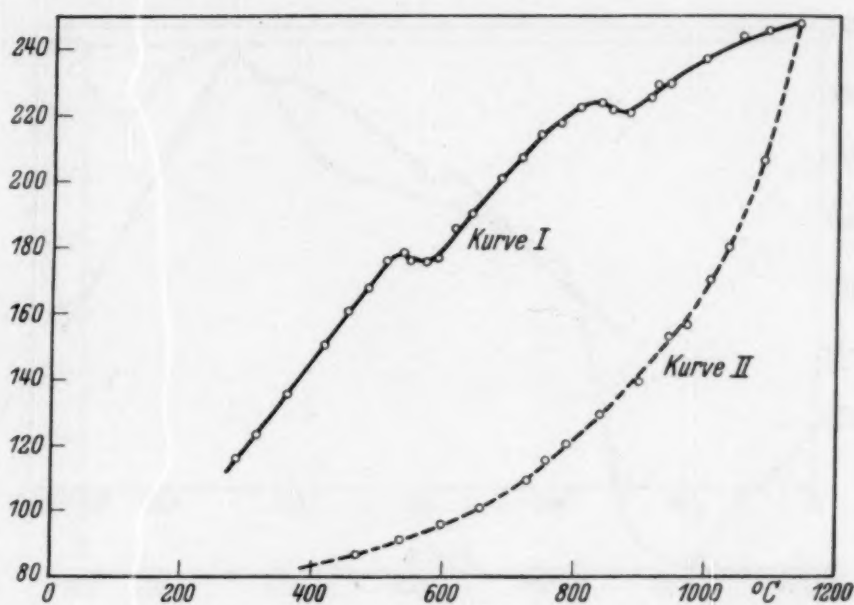


Fig. 1.

Da sich bei  $575^{\circ}\text{C}$   $\beta$ -Quarz in  $\alpha$ -Quarz umwandelt und dieser bei  $870^{\circ}\text{C}$  in Tridymit übergeht, lassen sich die gefundenen Unterbrechungen des E. V.-Anstieges wohl nur durch diese Umwandlungen erklären. Die linearen Anstiege sind für die betreffenden Modifikationen spezifisch: Beim Umwandlungspunkt klappt die Kurve der bei niedriger Temperatur beständigen Modifikation in die Kurve der neugebildeten Modifikation um.

Kurve II in Figur 1 zeigt eine ununterbrochene Abnahme der Aktivität des Präparates beim Abkühlen. Unregelmäßigkeiten bei  $870^{\circ}$  resp.  $575^{\circ}\text{C}$  sind nicht zu beobachten.

#### Reaktion von $\text{SiO}_2$ mit $\text{CaCO}_3$ .

Aktives  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaCO}_3$  wurden im molaren Verhältnis 1:1 durch Verreiben in der Achatschale gut vermischt und wie oben beschrieben erhitzt und die Aktivität gemessen.



Figur 2 zeigt dieselben Verhältnisse an der vermischten, wie an der unvermischten Kieselsäure bis etwa 900° C. Das beigemischte  $\text{CaCO}_3$ , welches sich zwischen etwa 700 und 900° C in  $\text{CaO}$  und  $\text{CO}_2$  zersetzt hat, zeigt keinen merklichen Einfluß auf die Beschaffenheit des  $\text{SiO}_2$ .

*Nach 900° C nimmt das Emaniervermögen konstant ab.*

Ein derartiger konstanter Abfall des E. V. eines Reaktionsgemisches in einem Erhitzungsbereich in welchem das E. V. des unvermischten, radioaktiven Präparates steigt oder sich nur wenig ändert, wurde früher<sup>3</sup> schon bei der Einwirkung von Soda auf Aluminiumoxyd beobachtet. Die fortschreitende Bildung von Aluminat vernichtet rasch das E. V. des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

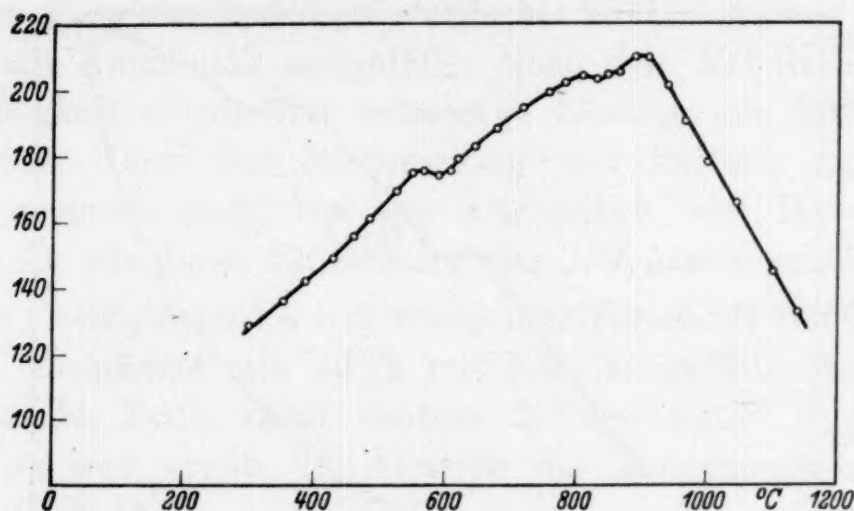


Fig. 2.

Ebenso kann hier die Abnahme des E. V. der Kieselsäure, welche bis 1100° C weiter verfolgt wurde, nur mit einer fortschreitenden Verdickung der Reaktionshaut an der Phasengrenzfläche zwischen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$  unter Bildung von oberflächenarmem  $\text{CaSiO}_3$  erklärt werden.

Da durch diese Reaktion das Emaniervermögen konstant vermindert wird, ist eine immer weiter fortschreitende Bildung von  $\text{CaSiO}_3$  unter Diffusion von  $\text{CaO}$  in  $\text{SiO}_2$  anzunehmen.

#### E. V.-Temperaturdiagramm des Al-Präparates.

Die Kurve in Figur 3 unterscheidet sich geringfügig von früher<sup>4</sup> veröffentlichten Al-Diagrammen infolge einer etwas anderen Versuchsanordnung. Durch die ununterbrochene Höhererhitzung des Präparates vollzieht sich die monotrope Umwandlung

<sup>3</sup> Nicht veröffentlicht; R. JAGITSCH.

<sup>4</sup> R. JAGITSCH, Z. physik. Chem. (A) 174 (1935) 49.

von  $\gamma$ - in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ungestört und es ist hier nicht ein Maximum mit darauf folgendem steilen Abfall zu beobachten, wie es durch eine sprunghafte Steigerung der Erhitzung hervorgerufen wurde. Die Aktivität fällt viel mehr mit fortschreitender Umwandlung und damit verbundener Verkleinerung der inneren Oberfläche des Oxyds konstant ab.

Der steile Abfall des E. V. beginnt bei diesem Präparat bei etwa  $840^\circ\text{C}$  und ist bei  $950^\circ\text{C}$  beendet.

Diese Temperaturen einer raschen Umwandlung sind von Präparat zu Präparat je nach der Herstellungsweise verschieden und es wurden in einer früheren Untersuchung Umwandlungstemperaturen zwischen  $1080^\circ$  und  $1220^\circ\text{C}$  gefunden.

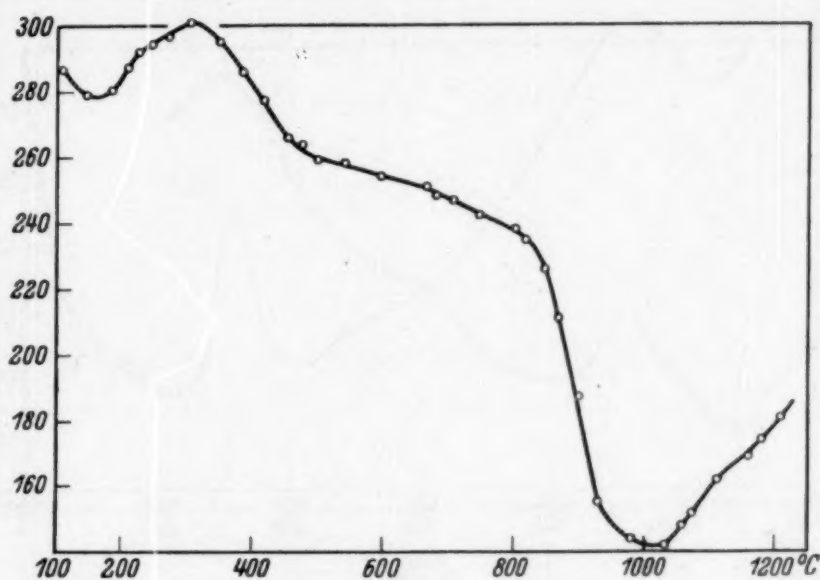


Fig. 3.

Dieses Präparat zeigt mit einem Abfall um  $900^\circ\text{C}$  eine rasche Umwandlung bei besonders tiefer Temperatur.<sup>5</sup>

Im sonstigen Kurvenverlauf ist ein Unterschied gegenüber den früher veröffentlichten Kurven nicht zu beobachten:

Der Anstieg von  $150$  bis  $300^\circ\text{C}$  zeigt die Bildung von oberflächenreichem  $\text{AlOOH}$  an; nach  $300^\circ\text{C}$  nimmt die Aktivität des gebildeten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dauernd ab; nach  $1050^\circ\text{C}$  steigt das E. V. infolge immer größer werdender Diffusion der Emanationsatome erneut an.

Bei dieser Kurve ist es von besonderem Interesse, daß der starke Abfall welcher die  $\gamma$ — $\alpha$ -Umwandlung anzeigt, schon bei etwa  $840^\circ\text{C}$  einsetzt.

<sup>5</sup> Nach dieser Beobachtung wird der Hinweis in Z. physik. Chem. (A) 174 (1935) 49 darauf, daß eine von BRILL bei etwa  $930^\circ\text{C}$  beobachtete Umwandlung wohl etwas zu tief sei, richtiggestellt.



Aus der Tatsache, daß die vollständige Umwandlung erst bei etwa  $950^{\circ}\text{C}$  beendet ist und eine so geringfügige Umwandlung wie sie bis  $870^{\circ}\text{C}$  stattgefunden haben kann, trotzdem eine so starke, vermindernde Wirkung auf das E. V. ausgeübt hat, muß geschlossen werden, daß der Beginn der Umwandlung an der Oberfläche der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln einsetzt und von außen nach innen fortschreitet, denn eine perzentuell geringfügige Umwandlung muß sich an der Partikelhülle in Bezug auf das E. V. viel stärker auswirken als im Inneren des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kornes.

Daraus ist in der Folge ein größerer Energieinhalt für die Atome an der Partikeloberfläche gegenüber jenen in dessen Innerem anzunehmen.

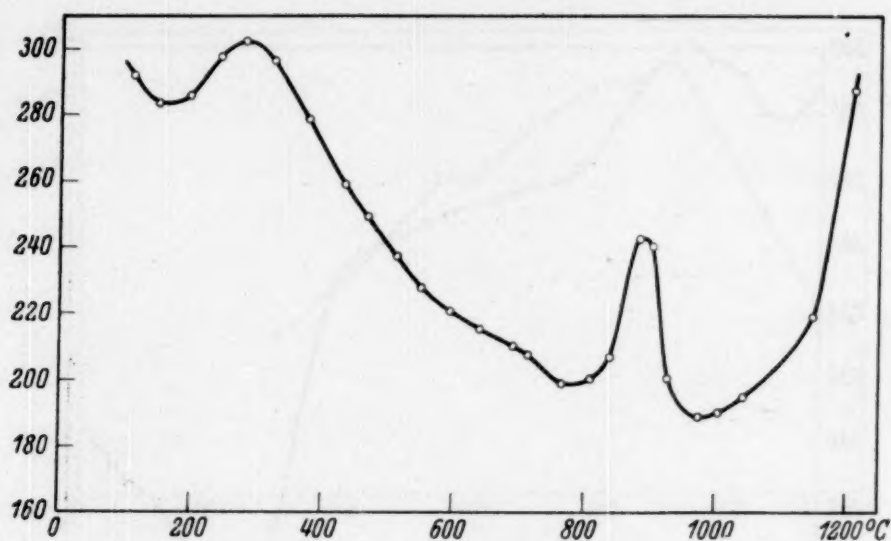


Fig. 4.

#### Reaktion von $\text{Al}_2\text{O}_3$ mit $\text{CoCO}_3$ und $\text{CaCO}_3$ .

Die Einwirkung eines zweiwertigen Oxyds auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde vorerst an der Reaktion von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{CoCO}_3$  studiert.

In Figur 4 ist zwischen  $400^{\circ}$  und  $600^{\circ}\text{C}$  ein deutlicher, das E. V. des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vermindernder Einfluß des  $\text{CoCO}_3$  zu beobachten. Eine Bildung von Thenardsblau wurde in diesem Temperaturintervall nicht beobachtet.

Bei  $840^{\circ}\text{C}$ , bei welcher Temperatur die Umwandlung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Korund an den Molekeln der Partikelhülle einsetzt und durch einen Abfall des E. V. im Diagramm des unvermischten Aluminiumpräparates gekennzeichnet ist, steigt das Emaniervermögen der Mischung stark an. Dieser Anstieg erreicht bei  $875^{\circ}\text{C}$  sein Maximum und fällt dann rasch ab.

Nach  $900^{\circ}\text{C}$  ist Blaufärbung des Reaktionsgemisches eingetreten. Der Kurvenverlauf kann wohl nur so verstanden werden:



Das bis  $840^{\circ}\text{C}$  immer besser auskristallisierende  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wird von Kobaltoxyd oberflächlich immer mehr umhüllt, ohne daß eine chemische Reaktion eintritt. Bei der raschen Umwandlung in Korund reagiert das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , in dem Maße als es sich umwandeln will, mit dem Kobaltoxyd. Das entstehende, höchst ungeordnete  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  setzt dem Emanationsaustritt einen geringeren Widerstand entgegen: Die blockierende Wirkung des  $\text{CoCO}_3$  ist aufgehoben. Nach  $900^{\circ}\text{C}$  wird die Umwandlung vollständig, es erfolgt wieder der Abfall, ohne daß jedoch das Emanationsvermögen auf so geringe Werte abfallen würde, wie bei reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei der gleichen Temperatur. Das E. V. der Mischung beträgt bei  $1000^{\circ}\text{C}$  etwa 62 % von dem bei  $300^{\circ}\text{C}$ , während das E. V. des reinen Korund bei  $1000^{\circ}\text{C}$  auf etwa 47 % gesunken ist.

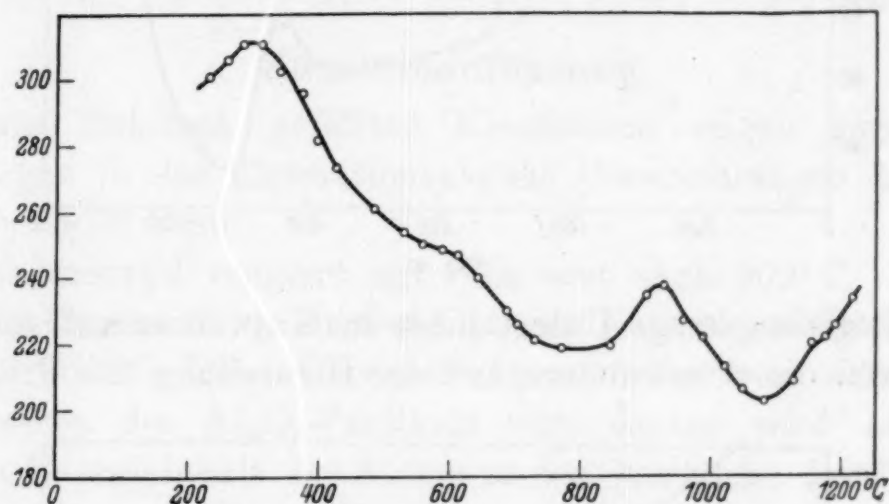


Fig. 5.

Figur 5 zeigt das Verhalten einer Mischung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{CaCO}_3$  beim Erhitzen.

Ein etwas steilerer Abfall nach  $600^{\circ}\text{C}$  zeigt die erste Einwirkung des  $\text{CaCO}_3$  auf das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  an, die Pulver verdecken sich wie beim  $\text{CoCO}_3$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zwischen  $400^{\circ}$  und  $800^{\circ}\text{C}$  gegenseitig, der Emanationsaustritt wird durch das  $\text{CaO}$  blockiert. Nach  $890^{\circ}\text{C}$  wird diese blockierende Wirkung aufgehoben und das E. V. steigt an: Das an der Grenzfläche entstehende  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  bildet für den Emanationsaustritt einen viel geringeren Widerstand als die Mischung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{CaO}$  beim Erhitzen auf  $800^{\circ}\text{C}$ ; die Dispersität des eben gebildeten Reaktionsproduktes ist sehr groß.

Nach  $920^{\circ}\text{C}$  fällt das E. V. der Korundumwandlung entsprechend ab. Dieser Abfall zieht sich bis  $1070^{\circ}\text{C}$  hin und ist wesentlich flacher als der Abfall des E. V. des unvermischten

$\text{Al}_2\text{O}_3$  bei der Umwandlung: Das E. V. der Mischung beträgt bei  $1000^\circ\text{C}$  etwa 70 % des E. V. bei  $300^\circ\text{C}$ , das des reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  betrug aber bei  $1000^\circ\text{C}$  nur 47 %.

Das Erhitzungsdiagramm des Eisenpräparates.

Die Kurve in Figur 6 ist mit den von O. HAHN und V. SENFTNER seinerzeit veröffentlichten Diagrammen prinzipiell übereinstim-

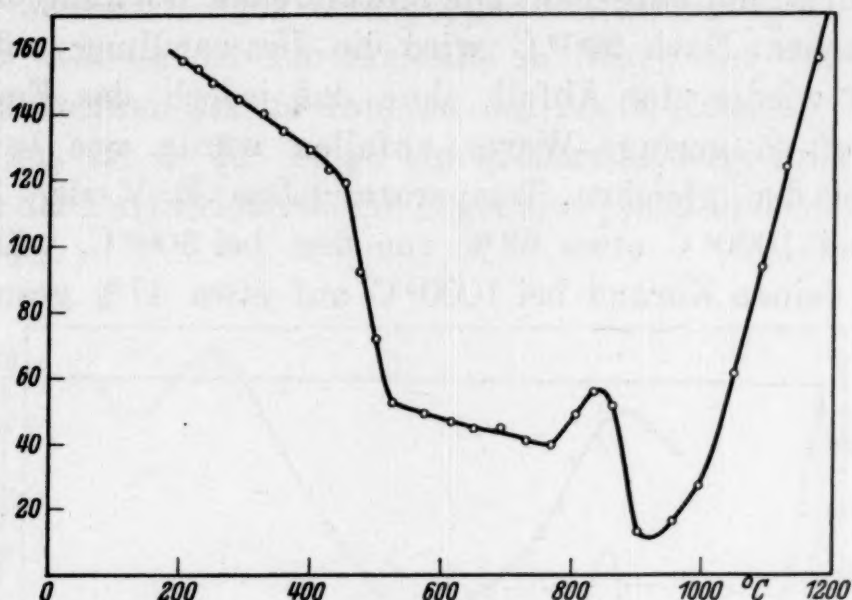


Fig. 6.

mend. Gewisse geringe Unterschiede im Kurvenverlauf sind einerseits durch die etwas andere Art der Herstellung des Präparates,

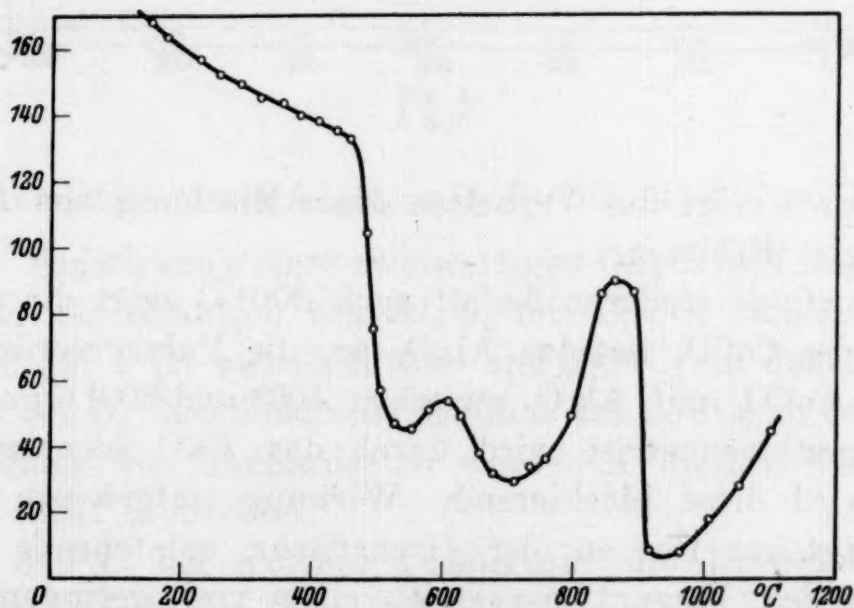


Fig. 7.

andererseits durch die Verschiedenheit des Erhitzungsvorganges bedingt. Das HÜTTIG<sup>sche</sup> Eisenhydroxyd wurde nämlich innerhalb von 2 Stunden von Zimmertemperatur auf etwa  $1200^\circ\text{C}$  erhitzt, während die Präparate von O. HAHN und V. SENFTNER bei ungefähr 20 Temperaturpunkten zwischen  $20^\circ$  und  $1200^\circ\text{C}$  je eine Viertel-



stunde lang erhitzt und dazwischen immer wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt wurden.

Die den Austritt letzter Spuren Wasser anzeigende Erhöhung und der Wiederabfall des E. V. liegt bei dem untersuchten Eisenpräparat zwischen 800° und 900° C und ist nicht besonders stark ausgeprägt.

#### Reaktion von $\text{Fe}_2\text{O}_3$ mit $\text{CaCO}_3$ .

Bis 550° C ist ein Unterschied in den Kurven der Figuren 6 und 7 nicht zu beobachten. Zwischen 550° und 600° C erfolgt Reaktion unter erheblicher Vergrößerung der Dispersität. Nach 600° C fällt die Aktivität wieder ab.

Die Abgabe der letzten Spuren Wasser ist nach erfolgter Reaktion an der Oberfläche der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Partikeln unter Bildung von dispersem Calciumferrit besonders stark ausgeprägt.

#### Zusammenfassung.

Beim Erhitzen gefällter Kieselsäure zeigen sprunghafte Änderungen in der Emanationsabgabe Umwandlungen bei etwa 570° bzw. 870° C an.

Calciumoxyd reagiert mit  $\text{SiO}_2$  erst nach 900° C.

Die Umwandlung eines  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Korund erfolgt zwischen 840° und 950° C. Diese Umwandlung schreitet von außen nach dem Inneren des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikels vor; daraus wird auf einen größeren Energieinhalt der Atome an der Oberfläche der Partikeln gegenüber jenen in deren Innerem geschlossen.

Kobaltcarbonat zeigt auf Aluminiumhydroxyd bis etwa 400° C keinen Einfluß; zwischen 400° und 800° C tritt eine den Austritt der Emanationsatome stark blockierende Wirkung ein. Die Oberfläche des entstehenden  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wird stark verdeckt bis nach 800° C, also beim Beginn der  $\gamma\text{--}\alpha$ -Umwandlung, ein E. V.-Anstieg einsetzt: Das Kobaltoxyd reagiert mit dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter Bildung von Thenardsblau und der Beginn der Reaktion ist mit einer starken Auflockerung verbunden.

$\text{CaCO}_3$  wirkt auf die Oberfläche von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach 600° C stark ein. Zu Beginn der Reaktion von  $\text{CaO}$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tritt eine starke Auflockerung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche ein.

Die Bildung von Calciumferrit erfolgt zwischen 550° und 600° C unter erheblicher Erhöhung der Dispersität beim Beginn der Reaktion.

Für Unterstützungen zu großem Dank verpflichtet bin ich den Herren Professoren H. MARK und ST. MEYER.



# Über die Kondensation von Benzoin und Thymol

(I. Mitteilung)

Über die Darstellung von 2-Benzoyl-thymol und die Konstitutionsaufklärung des Desylthymols

Von

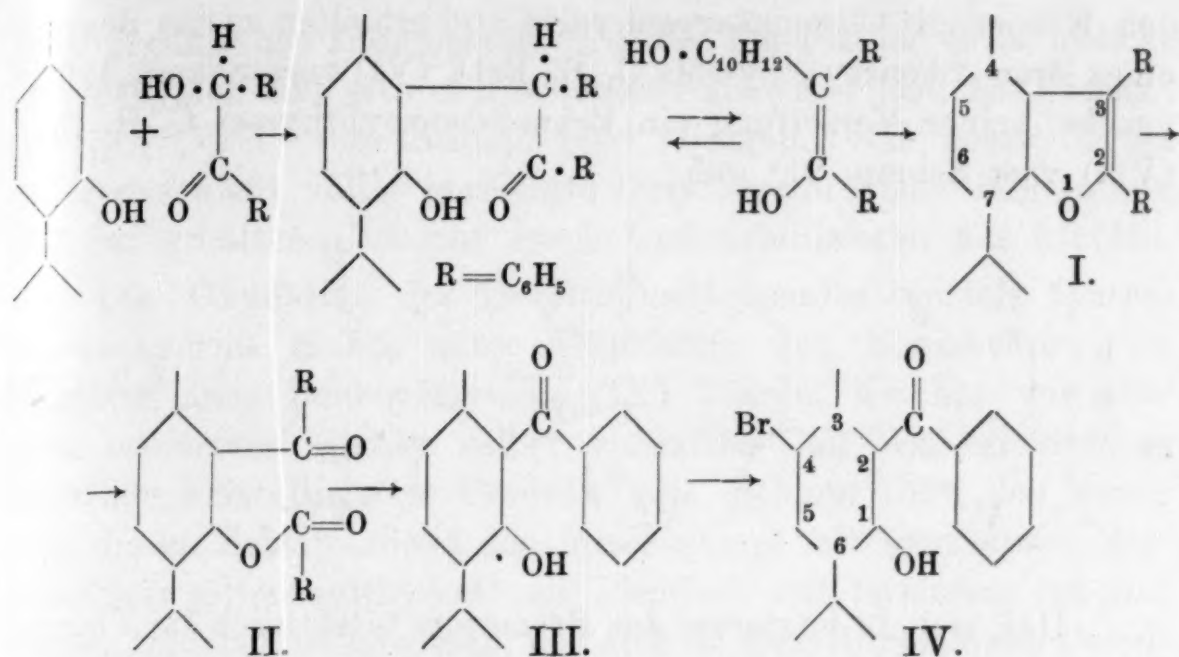
O. DISCHENDORFER und A. VERDINO

Aus dem Institute für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben und aus der Bundesanstalt für Lebensmitteluntersuchung in Graz

(Eingegangen am 11. 2. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 20. 2. 1936)

Im Jahre 1899 haben F. R. JAPP und A. N. MELDRUM<sup>1</sup> durch Kondensation von Benzoin und Thymol mittels 73 % iger Schwefelsäure bei 150—170° zwei Verbindungen erhalten. Die eine hatte die Formel  $C_{24}H_{24}O_2$  und den Schmp. 126°. Sie war Desylthymol, das sich aus je einem Molekül der beiden Komponenten durch Abspaltung von einem Molekül Wasser gebildet hatte. Die Stellung der Desylgruppe im Thymolkerne war unsicher; die Orthostellung zur Hydroxylgruppe konnte allerdings nicht in Frage kommen. Mit Essigsäureanhydrid entstand ein Azetat des Desylthymols vom Schmp. 110°. Das zweite Kondensationsprodukt hatte die Bruttoformel  $C_{24}H_{22}O$ , war also durch Austritt von zwei Molekülen Wasser entstanden. Seine Bildung erfolgt nach den Verfassern in der Weise, daß zuerst eine Desylgruppe in die Orthostellung zur Hydroxylgruppe des Thymols eintritt, das so gebildete o-Desylthymol aber sofort unter Enolisierung seiner Desylgruppe und Austritt von einem zweiten Molekül Wasser einen neuen sauerstoffhaltigen Ring bildet. Der so entstandenen Verbindung vom Schmp. 115—116° wurde die Strukturformel I und der nicht ganz eindeutige Namen „Cymodiphenylfurfuran“ zugeteilt.

<sup>1</sup> J. chem. Soc. London 75 (1899) 1035.



Die vorliegende Untersuchung verfolgt den Zweck, die bei der Kondensation von Benzoin und Thymol sich bildenden Körper genauer zu untersuchen, wie solches der eine von uns bereits mit den Kondensationsprodukten aus Benzoin und Resorzin<sup>2</sup> bzw. Hydrochinon<sup>3</sup> getan hat.

Das 4-Methyl-7-isopropyl-2,3-diphenyl-cumaron („Cymodiphenylfurfuran“) wurde von uns im wesentlichen nach dem von JAPP und MELDRUM (l. c.) angegebenen Verfahren dargestellt und in einer Ausbeute von ungefähr 20% der Theorie und mit dem Schmp. 116—117° erhalten. Seine Isolierung erfolgt am einfachsten auf Grund seiner Löslichkeit in kaltem Petroläther. Bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid erhielten wir das bisher unbekannte Benzoat des 2-Benzoyl-thymols C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (II) vom Schmp. 104°, das bei seiner sehr leicht erfolgenden Verseifung das bislang ebenfalls unbekannte 2-Benzoyl-thymol C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (III) vom Schmp. 97° lieferte. Die Bromierung des letzteren mit einem Mol Brom führte zu einem Monobromderivat C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>BrO<sub>2</sub> vom Schmp. 128—129°, das nach allen Substitutionsanalogien als 4-Brom-2-benzoyl-thymol (IV) anzusprechen ist.

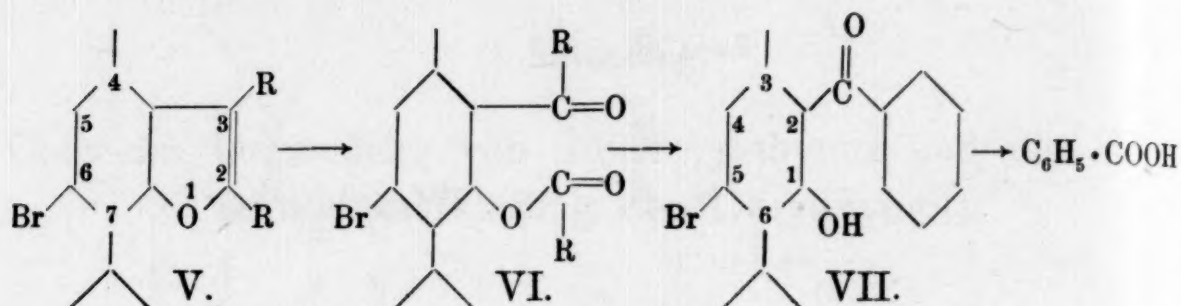
Die Bromierung des 4-Methyl-7-isopropyl-2,3-diphenyl-cumaron mit einem Mol Brom führte zu einem Monobromderivat C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>BrO (V) vom Schmp. 152°, bei dem die Stellung des eingetretenen Bromatoms zunächst unsicher war. Wir oxydierten

<sup>2</sup> Mh. Chem. 62 (1933) 263, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 142 (1933) 69.

<sup>3</sup> Mh. Chem. 66 (1935) 201, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 144 (1935) 333.



den Körper mit Chromsäureanhydrid und erhielten so das Benzoat eines Brom-2-benzoyl-thymols  $C_{24}H_{21}BrO_3$  (VI) vom Schmp.  $129^{\circ}5'$ , das bei seiner Verseifung ein Brom-2-benzoyl-thymol  $C_{17}H_{17}BrO_2$  (VII) vom Schmp.  $91^{\circ}$  gab.



Daß sich in letzterem das Bromatom tatsächlich im Thymolkerne befindet, kann durch seine Oxydation mit alkalischem Kaliumpermanganat bewiesen werden, die ausschließlich zu Benzoesäure führt. Wäre das Bromatom in den Phenylrest der Benzoylgruppe eingetreten, müßte sich bei diesem oxydativen Abbau eine der drei isomeren Brombenzoesäuren finden lassen. Da die Bromierung des Cumaronderivates bei Zimmertemperatur vor sich geht, kommt auch ein eventueller Eintritt des Broms in die Methyl- oder Isopropylgruppe nach allen bisherigen Erfahrungen nicht in Frage. So bleiben also hiefür nur die beiden Stellungen 5 und 6 des Cumarons über. Daß Stellung 5 aber nicht in Betracht kommt, erhellt daraus, daß das beim Abbau des Körpers V entstehende Brom-2-benzoyl-thymol (VII) mit seinem Schmp.  $91^{\circ}$  völlig verschieden ist von dem durch die Bromierung des 2-Benzoyl-thymols erhaltenen 4-Brom-2-benzoyl-thymol (IV) mit dem Schmp.  $128-129^{\circ}$ . Das Monobromderivat des Kondensationsproduktes ist also 6-Brom-4-methyl-7-isopropyl-2,3-diphenyl-cumaron (V), sein Oxydationsprodukt ist das Benzoat des 5-Brom-2-benzoyl-thymols (VI), das sich zu 5-Brom-2-benzoyl-thymol (VII) verseifen läßt.

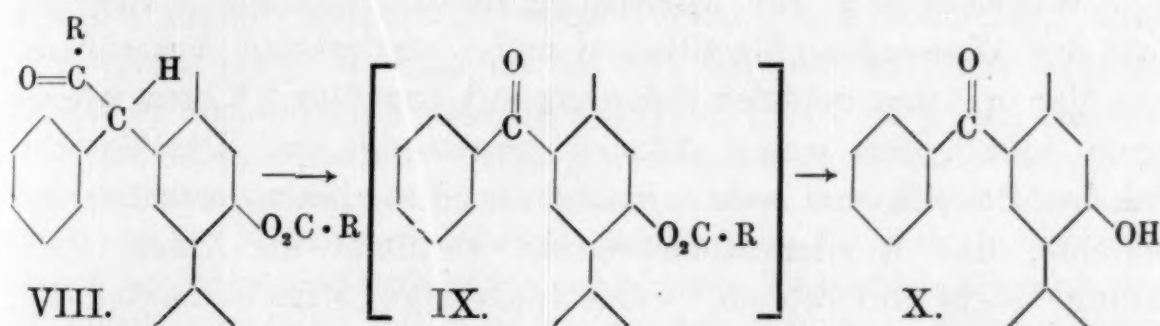
Der Versuch, ein 5-Brom-4-methyl-7-isopropyl-2,3-diphenyl-cumaron aus 4-Brom-thymol durch Kondensation mit Benzoin darzustellen, scheiterte daran, daß das Brom, offenbar durch die paraständige Hydroxylgruppe beweglich gemacht, beim Erhitzen mit der Schwefelsäure reagierte und als Bromwasserstoff entwich.

Von Interesse war es auch, das Desyl-thymol  $C_{24}H_{24}O_2$  in seiner Struktur aufzuklären. Wir erhielten den Körper durch Ausschütteln des Reaktionsgemisches mit verdünnter, etwas alkoholisch gemachter Lauge und Äther oder nach dem von JAPP und MELDRUM (l. c.) angegebenen Verfahren. Viel besser als das in



allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther leicht lösliche Desyl-thymol läßt sich sein bedeutend schwerer lösliches Benzoat  $C_{31}H_{28}O_3$  (VIII) vom Schmp.  $140^\circ$  reinigen. Wir benzoylierten daher das nicht völlig gereinigte Desylthymol und reinigten nun erst das erhaltene Benzoat durch Umkristallisieren aus Alkohol.

Die Oxydation des Desylthymolbenzoates mittels Chromsäureanhydrids mußte unter Abspaltung von Benzoesäure zum Benzoate eines Benzoylthymols (IX) führen, welches wir aber nicht isolierten, sondern sofort verseiften (X). Wir erhielten so ein schön kristallisiertes Produkt vom Schmp.  $153^\circ$ , das durch eben diesen Schmp. sowie den Mischschmp. mit synthetisch dargestelltem p-Benzoylthymol<sup>4</sup> als identisch mit letzterem erkannt wurde. Dadurch ist bewiesen, daß sich im Desylthymole die Desylgruppe in Parastellung zur Hydroxylgruppe befindet. In Einklang damit steht, daß auch bei der Kondensation von Phenol und Benzoin<sup>5</sup> die Desylgruppe in die Parastellung zur Hydroxylgruppe des Phenols eintritt und somit p-Desyl-phenol gebildet wird.



### Experimenteller Teil.

4-Methyl-7-isopropyl-2,3-diphenyl-cumaron,  
„Cymodiphenylfurfuran“,  $C_{24}H_{22}O$  (Formel I).

Zur Erhöhung der Ausbeuten ist, wie schon JAPP und MELDRUM (l. c.) fanden, die Anwendung eines großen Überschusses an Thymol notwendig:

20 g Benzoin und 40 g Thymol wurden in einem Erlenmeyerkolben über freier Flamme und unter Umschwenken vorsichtig zusammengeschmolzen. Das Gemisch wurde in lauwarmen Zustände mit 80 g 73%iger Schwefelsäure versetzt und durch

<sup>4</sup> K. W. ROSENMUND und W. SCHNURR, Liebigs Ann. Chem. 460 56.

<sup>5</sup> JAPP und WADSWORTH, J. chem. Soc. London 57 (1890) 965. — JAPP und MELDRUM, J. chem. Soc. London 75 (1899) 1037.

zwanzig Minuten am Drahtnetze unter häufigem Umschwenken auf 150—170° erhitzt. Die obere der beiden rotbraunen Flüssigkeitsschichten besteht aus den in der Hitze flüssigen, beim Erkalten erstarrenden Reaktionsprodukten. Die untere enthält die Schwefelsäure. Zur Entfernung der letzteren wird nach dem Erkalten mit Wasser durchgemischt, auf dem Wasserbade erwärmt, erkalten gelassen und vorsichtig dekantiert. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt.

Die weitere Aufarbeitung kann in verschiedener Weise vorgenommen werden.

JAPP destilliert das überschüssige Thymol mit Wasserdampf ab und behandelt den Rückstand mit siedendem Alkohol. Die so erhaltene, heiß filtrierte Lösung scheidet beim Erkalten wenig braunes Harz aus, von dem abgegossen wird. Bei längerem Stehen kommen aus der alkoholischen Lösung blumenkohlähnliche Kristallaggregate heraus, die mit kaltem Alkohol gewaschen und mehrmals aus heißem Alkohol und schließlich zur Entfernung des hartnäckig in der Substanz verbleibenden Alkohols aus Petroläther umkristallisiert werden. Aus den Mutterlaugen läßt sich noch Desylthymol (siehe unten) gewinnen. Das Verfahren ist ziemlich zeitraubend und unbefriedigend.

Wir benützten zur Entfernung des überschüssigen Thymols statt der Wasserdampfdestillation meist wiederholte Ausschüttelung der in Äther gelösten Substanz mit ungefähr 2% igem wässrigem Alkali, dem wenig Alkohol beigemischt ist. Das Thymol und das Desylthymol gehen hierbei in die alkalische wässrige Schichte, das Kondensationsprodukt verbleibt im Äther. Eine anfangs stets auftretende weiße pulverige Mittelschichte wird getrennt abgelassen und noch mehrmals mit Äther durchgeschüttelt. Der nach dem Abdunsten des Äthers verbleibende Rückstand läßt sich, wie wir fanden, viel leichter als durch Alkohol durch kalten Petroläther in seine Komponenten zerlegen. In letzterem ist nämlich das „Cymodiphenylfurfuran“ außerordentlich leicht löslich, während sich das Desylthymol und das Benzoin darin nur sehr wenig lösen.

Nach der einen oder der anderen Methode erhält man nach dem Umkristallisieren aus Alkohol oder wenig Eisessig bestenfalls etwas über 6 g an fast reinem 4-Methyl-7-isopropyl-2, 3-diphenylcumaron, was einer Ausbeute von ungefähr 20% der Theorie entspricht. Die farblosen, flachen Nadeln bis Blätter von parallelogrammförmigem Umriss schmelzen nach mehrstündigem Trocknen (80°) bei 116—117° zu einer farblosen Schmelze zusammen.

Der Körper löst sich in der etwa fünffachen Menge heißen Alkohols sowie leicht in wenig siedendem Eisessig. In den anderen gebräuchlichen organischen



Lösungsmitteln geht er schon bei Zimmertemperatur leicht in Lösung. Aus den mit Wasser mischbaren kommt er auf Wasserzusatz in flachen Stäbchen bis Platten heraus. Unter dem Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet er kräftig auf. 4'083 mg Sbst.: 13'191 mg CO<sub>2</sub>, 2'514 mg H<sub>2</sub>O. — 0'0085 g Sbst.: 0'1493 g Kampfer,  $\Delta = 75^\circ$ .

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 88'30, H 6'80, M 326.

Gef. „ 88'11, „ 6'89, „ 304.

Benzoat des 2-Benzoyl-thymols C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (Formel II),  
3-Benzoyloxy-2-benzoyl-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 6-Benzoyloxy-  
2-methyl-5-isopropyl-benzophenon.

1 g 4-Methyl-7-isopropyl-2,3-diphenyl-cumaron wird in 25 cm<sup>3</sup> siedendem Eisessig in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Kühler gelöst und portionenweise mit 1 g Chromsäureanhydrid versetzt. Nach zweistündigem Kochen gießt man in Wasser, filtriert die entstandene feine, zum Teil ölige Fällung durch ein kleines Faltenfilter ab und kristallisiert mehrmals aus Eisessig unter vorsichtigem Wasserzusatz um. Die Kristalle kommen gewöhnlich nur langsam heraus und sind farblos. Sie werden zweckmäßig erst bei Zimmertemperatur vorgetrocknet und schmelzen dann, nach Trocknung im Vakuum bei 80°, bei 104° zu einer farblosen Schmelze zusammen. Ausbeute ungefähr 0'9 g (82 % der Theorie).

Die Substanz löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther schon bei Zimmertemperatur leicht. Aus Alkohol oder Azeton erhält man auf Wasserzusatz mehr oder minder lange Stäbchen bis Nadeln, aus Eisessig bei langsamer Kristallisation und geringem Wasserzusatz kompakte, dreidimensional entwickelte Kristalle, bei rascherer Abscheidung und größerem Wasserzusatz Stäbchen, aus Petroläther beim Abkühlen der Lösung Stäbchen. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst mit hellgelber Farbe, die auf Zusatz von einer Spur konzentrierter Salpetersäure verschwindet. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet die Substanz kräftig weiß auf.

3'876 mg Sbst.: 11'37 mg CO<sub>2</sub>, 2'04 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80'41, H 6'19.

Gef. „ 80'00, „ 5'89.

2-Benzoyl-thymol C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (Formel III),  
3-Oxy-2-benzoyl-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 6-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon.

0'9 g Benzoat des 2-Benzoyl-thymols werden in 20 cm<sup>3</sup> siedendem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd in sehr wenig Wasser versetzt. Die sich hierbei rasch gelb färbende Flüssigkeit wird am siedenden Wasserbade eine Stunde erhitzt, dann wird nach Versetzen mit Wasser der Alkohol

am Drahtnetze möglichst abdestilliert. In die zurückbleibende wässrige Lösung leitet man in der Kälte so lange Kohlendioxyd ein, bis alles 2-Benzoyl-thymol in Form eines schwach gelblichen Niederschlages ausgeschieden ist. Die aus verdünntem Alkohole leicht erhältlichen, farblosen Kristalle schmelzen nach dem Trocknen im Vakuum bei 97°. Beim Erwärmen der Substanz macht sich ein eigentümlicher blumiger Geruch bemerkbar.

Der Körper löst sich in allen organischen Lösungsmitteln leicht. Aus sehr konzentrierten Lösungen in Schwefelkohlenstoff kommt er in Kristallen mit quadratischer Basis heraus, aus verdünntem Eisessig in sechseckigen Blättern, aus verdünntem Aceton, Pyridin und Alkohol in mehr minder in Fransen aufgelösten Spießen. Die Lösung in Alkohol wird auf Zusatz von Eisenchlorid olivengrün, nach langem Stehen orangegelb. Alkali löst rasch, Ammoniak nur langsam mit hellgelber Farbe. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst mit oranger Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure verschwindet. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper schwach dunkelviolett.

4·103 mg Subst.: 12·12 mg CO<sub>2</sub>, 2·76 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80·27, H 7·14.

Gef. „ 80·56, „ 7·53.

4-Brom-2-benzoyl-thymol C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>BrO<sub>2</sub> (Formel IV),  
6-Brom-3-oxy-2-benzoyl-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 3-Brom-6-oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon.

0·42 g 2-Benzoyl-thymol werden, in 4 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst, mit einer Lösung von 0·29 g (berechnet 0·264 g) Brom in 4 cm<sup>3</sup> Chloroform 6 Stunden bei Zimmertemperatur reagieren gelassen. Aus der orangefarbenen Flüssigkeit kommen beim Abblasen des Chloroforms durch einen Luftstrom bei Zimmertemperatur schwach gelblich gefärbte Kristallmassen heraus. Aus verdünntem Alkohol erhält man fast weiße Nadeln, die bei 128—129° klar und farblos schmelzen.

Der Körper löst sich in allen organischen Lösungsmitteln leicht. Aus verdünntem Aceton, Alkohol oder Eisessig erhält man ihn in flachen Stäbchen, aus Äther und Petroläther beim Abdunsten des Lösungsmittels in vier- bis sechseckigen Platten, aus Benzol in Nadeln. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grüngelb. In Alkali lösen sich die Kristalle bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam, rasch beim Erwärmen mit hellgelber Farbe. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst leicht mit hellgelbroter Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Hellgelb umschlägt.

4·780 mg Subst.: 10·72 mg CO<sub>2</sub>, 2·21 mg H<sub>2</sub>O. — 4·863 mg Subst.: 2·73 mg AgBr.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>BrO<sub>2</sub>. Ber. C 61·25, H 5·14, Br 24·00.

Gef. „ 61·16, „ 5·17, „ 23·89.



0·5 g 4-Brom-2-benzoyl-thymol werden in 50 cm<sup>3</sup> einer 1 % igen Kalilauge gelöst und bei Zimmertemperatur mit 300 cm<sup>3</sup> einer 1 % igen Kaliumpermanganatlösung bis zur dauernden Violett-färbung versetzt. Nach der Zugabe von wässriger Schwefeldioxyd-lösung bis zur Klärung der Flüssigkeit wird mehrmals mit Äther durchgeschüttelt. Der Rückstand der ätherischen Schichte gibt nach dem Umkristallisieren aus Wasser und nach dem Sublimieren farblose Kristalle vom Schmp. 121°, die Benzoesäure sind. Das 2-Benzoyl-thymol war also im Thymolkerne, nicht aber in der Benzoylgruppe bromiert worden.

6-Brom-4-methyl-7-isopropyl-2, 3-diphenyl-cumaron  
 $C_{24}H_{21}BrO$  (Formel V).

2 g 4-Methyl-7-isopropyl-2, 3-diphenyl-cumaron werden, in 20 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff gelöst, bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 1·2 g (berechnet 1·0 g) Brom in 20 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff versetzt und über Nacht stehen gelassen. Dann wird die braune Lösung, die stark Bromwasserstoff entwickelt, durch Einblasen von Luft bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet. Das hinterbleibende lichtgelbe Öl, das alsbald strahlig kristallisiert, wird durch längeres Sieden mit 80 cm<sup>3</sup> Alkohol in Lösung gebracht. Beim Abkühlen scheiden sich allmählich große, fast farblose Tafeln von rhombischem Umriss, manchmal auch blaßgelbliche, vierkantige bis zu mehreren Zentimetern lange Stäbchen ab. Sie schmelzen nach nochmaligem Umkristallisieren und nach einer Vakuumtrocknung von 100° bei 152° klar. Ausbeute 2·03 g (81·6 % der Theorie).

Die Substanz kommt aus siedendem Alkohol in kurzen vierseitigen Prismen, aus wenig siedendem Eisessig in sechseckigen dünnen Täfelchen heraus. Aus verdünntem Aceton oder Pyridin erhält man flache Nadeln mit zugespitzten Enden. In den übrigen organischen Lösungsmitteln löst sie sich leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst sie nicht, auf Zusatz von Salpetersäure färben sich aber die Substanzteilchen braunrot. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper rötlich.

2·985 mg Sbst.: 7·77 mg CO<sub>2</sub>, 1·38 mg H<sub>2</sub>O. — 3·280 mg Sbst.: 1·54 AgBr.

$C_{24}H_{21}BrO$ . Ber. C 71·10, H 5·22, Br 19·73.

Gef. „ 70·99, „ 5·17, „ 19·98.

Benzoat des 5-Brom-2-benzoyl-thymols  $C_{24}H_{21}BrO_2$   
(Formel VI), 5-Brom-3-benzoyloxy-2-benzoyl-1-methyl-4-isopropylbenzol, 4-Brom-6-benzoyloxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon.

0·86 g 6-Brom-4-methyl-7-isopropyl-2, 3-diphenyl-cumaron werden in 10 cm<sup>3</sup> siedendem Eisessig gelöst und mit 0·80 g Chrom-

säureanhydrid in kleinen Portionen versetzt. Nach einstündigem Stehen am siedenden Wasserbade fällt man durch allmählichen Wasserzusatz in der Hitze. Aus Eisessig erhält man die Substanz durch Ausspritzen mit Wasser bei langsamer Kristallisation in dreidimensional entwickelten, sehr schönen Kristallen, bei schnellem Fällern unter Einimpfen in zu Rosetten vereinigten Stäbchen. Sie schmelzen nach dreimaligem Umkristallisieren bei  $129.5^{\circ}$  klar und farblos zusammen.

Für die Analyse wurde die Substanz nach Vortrocknung bei niedriger Temperatur durch 3 Stunden bei  $105^{\circ}$  getrocknet.

Der Körper löst sich in allen organischen Lösungsmitteln leicht auf. Aus Äther wie aus Petroläther erhält man ihn beim Verdunsten des Lösungsmittels in besonders schönen quadratischen bis rechtwinkligen Tafeln, aus verdünntem Alkohol, Pyridin oder Aceton durch Abkühlen und längeres Stehen in vier- bis sechseckigen Platten. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich leicht mit gelber Farbe. Bei Belichtung mit der Analysenquarzlampe leuchtet er stark violett.

3.515 mg Sbst.: 8.43 mg  $\text{CO}_2$ , 1.53 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 5.817 mg Sbst.: 14.00 mg  $\text{CO}_2$ , 2.56 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 6.158 mg Sbst.: 2.69 mg AgBr. — 4.939 mg Sbst.: 2.11 mg AgBr.

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{BrO}_3$ . Ber. C 65.89, H 4.84, Br 18.28.

Gef. „ 65.41, 65.64, „ 4.87, 4.92, „ 18.59, 18.18.

5-Brom-2-benzoyl-thymol  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{BrO}_2$  (Formel VII),  
5-Brom-3-oxy-2-benzoyl-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4-Brom-6-oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon.

0.3 g Benzoat des 5-Brom-2-benzoyl-thymols werden in 10  $\text{cm}^3$  Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in sehr wenig Wasser versetzt. Die erst fast farblose Lösung wird sofort orangegelb. Nach einstündigem Stehen auf dem Wasserbade und Versetzen mit Wasser wird der Alkohol am Drahtnetze größtenteils abdestilliert. In die rückbleibende Lösung leitet man Kohlendioxyd bis zur Fällung der Substanz ein. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol schmelzen die hellgelben Nadelchen bei  $91^{\circ}$ .

Zur Analyse wurde die Substanz durch zwei Stunden im Vakuum bei  $75^{\circ}$  getrocknet.

Dieser in allen organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Körper kristallisiert beim Abdunsten aus Äther oder Benzol in sechseckigen Platten, aus Petroläther in feinen Stäbchen mit abgeschrägten Enden. Er wird aus verdünntem Alkohol, Eisessig oder Aceton in Nadeln erhalten. Die alkoholische Lösung wird durch Zusatz von Eisenchlorid grünlichbraun. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich leicht mit goldgelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Hellgelb verblaßt.



4'780 mg Subst.: 10'72 mg CO<sub>2</sub>, 2'21 mg H<sub>2</sub>O. — 5'271 mg Subst.: 3'04 mg AgBr. —  
4'863 mg Subst.: 2'73 mg AgBr.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>BrO<sub>2</sub>. Ber. C 61'25, H 5'14, Br 24'00.

Gef. „ 61'16, „ 5'17, „ 24'54, 23'89.

4-Desyl-thymol C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>,  
3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-6-desyl-benzol.

Das 4-Desyl-thymol erhält man nach JAPP und MELDRUM (l. c.) aus den von der Darstellung des „Cymodiphenylfurfurans“ verbleibenden alkoholischen Mutterlaugen (siehe oben). Nach unserem Aufarbeitungsverfahren bleibt es beim Ausschütteln mit Äther in den alkalilöslichen Anteilen. Die Reinigung erfolgt durch Auflösen der mit Salzsäure gefällten und getrockneten Substanz in wenig Alkohol und Versetzen mit Petroläther. Nach mehrtägigem Stehen im offenen Kolben scheiden sich farblose bis zu 1 cm große Platten mit rhombischem Umrisse ab. Die völlige Reinigung des Körpers ist wegen seiner leichten Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther ziemlich verlustreich; die farblosen Blätter schmelzen dann bei 126°. Für die Darstellung des Benzoates des 4-Desyl-thymols ist es zur Erzielung besserer Ausbeuten vorteilhafter, von einem nicht ganz reinen Desyl-thymole auszugehen und erst das erhaltene Benzoat durch Umkristallisieren aus Alkohol völlig zu reinigen.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 100° getrocknet.

4'035 mg Subst.: 12'39 mg CO<sub>2</sub>, 2'60 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83'67, H 7'03.

Gef. „ 83'75, „ 7'21.

Benzoat des 4-Desyl-thymols, C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> (Formel VIII),  
3-Benzoyloxy-1-methyl-4-isopropyl-6-desyl-benzol.

1 g 4-Desyl-thymol wird in 4 cm<sup>3</sup> Pyridin gelöst und nach Zusatz von 1 g Benzoylchlorid sechs Stunden am siedenden Wasserbade erhitzt. Man versetzt mehrmals mit Wasser, läßt gut absetzen und dekantiert das wässrige Pyridin. Der Rückstand wird mit Alkohol gelöst, mit etwas Wasser gefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält so strahlige farblose Nadelaggregate, die bei 137° etwas sintern und bei 140° klar schmelzen.

Der Körper läßt sich aus Eisessig sowie aus der etwa fünfzehnfachen Menge siedenden Alkohols umkristallisieren. Hierbei sowie aus verdünntem Pyridin oder Aceton kommt er in flachen Nadeln heraus. Die alkoholische Lösung zeigt mit Eisenchlorid keine Farbänderung. Konzentrierte kalte Schwefelsäure löst leicht mit bräunlichroter Farbe.

4'111 mg Subst.: 12'54 mg CO<sub>2</sub>, 2'25 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 82'99, H 6'30.

Gef. „ 83'19, „ 6'12.

Um die Stellung der Desylgruppe festzustellen, wurden 0'5 g 4-Desyl-thymol-benzoat in 5 cm<sup>3</sup> siedendem Eisessig gelöst, mit 0'5 g Chromsäureanhydrid im Laufe von zwanzig Minuten portionenweise versetzt und eine Stunde am Wasserbade erhitzt. Dann wurde mit der 4—5fachen Menge Wasser versetzt, wobei eine kleine Menge unveränderter Ausgangssubstanz in Form schnee-weißer Nadelchen ausfällt. Das Filtrat wurde mit mehr Wasser versetzt, von der ausfallenden amorphen Substanz wurde die Flüssigkeit abgegossen, dann wurde neuerdings in Eisessig gelöst, mit Wasser gefällt und abgegossen. Die so von Chromverbindungen befreite Substanz (IX) wird mittels alkoholischer Natronlauge verseift. Der Alkohol wird nach dem Versetzen mit Wasser am Drahtnetz möglich abdestilliert. In die alkalische gelbe Lösung leitet man Kohlendioxyd ein. Es fallen braune Klümpchen aus, die beim Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol neben gelben amorphen Verunreinigungen farblose Blätter geben, die nach nochmaligem Umkristallisieren bei 153° schmelzen. Dieses ist der Schmelzpunkt von 4-Benzol-thymol (X). Tatsächlich zeigte ein Gemisch obigen Produktes mit synthetisch aus Thymol, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid hergestelltem 4-Benzoyl-thymol keine Schmelzpunktserniedrigung. Es erscheint hiemit die 4-Stellung der Desylgruppe im 4-Desyl-thymole bewiesen.



# Zur Kenntnis der Bitterstoffe der Colombowurzel III

## Über das Palmarin

Von

F. WESSELY, K. SCHÖNOL und W. ISEMANN

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingegangen am 24. 2. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 27. 2. 1936)

Einer der Hauptbestandteile der Bitterstoffe der Colombowurzel ist das Columbin. Für diesen Stoff haben wir als erste durch die Untersuchung von einfachen Abbauprodukten auf indirektem Wege<sup>1</sup> die richtige Formel  $C_{20}H_{22}O_6$  aufgestellt. Später<sup>2</sup> haben wir diese durch die Reindarstellung des Columbins bestätigt. Die Formel von K. FEIST<sup>3</sup> ( $C_{22}H_{24}O_7$ ), seine Angaben über die Bildung von Chasmanthin oder Derivaten dieses Stoffes aus Columbin sind ebenso wie seine Einwendungen<sup>4</sup> gegen unsere Ergebnisse, wie wir gezeigt haben<sup>2</sup>, nicht haltbar. Seine Resultate erklären sich, wie wir schon früher<sup>1</sup> kurz ausgeführt haben, durch eine mangelhafte Reinheit des von ihm verwendeten und für einheitlich gehaltenen Columbins. Seine Präparate enthielten noch beträchtliche Mengen Chasmanthin, eines anderen Bitterstoffes der Colombowurzel, den K. FEIST zuerst<sup>5</sup> beschrieben hat.

Das Chasmanthin schmilzt nach den Angaben von FEIST bei  $246^\circ$ . Als Bruttoformel ist  $C_{20}H_{22}O_7$  angegeben. Es soll in einer hochschmelzenden Form vom Schmp.  $265^\circ$  und in einer niedrigschmelzenden Form vom Schmp.  $212^\circ$  auftreten; diese beiden Formen können sich bei unveränderter Zusammensetzung in Chasmanthin vom Schmp.  $246^\circ$  umwandeln, wie es hauptsächlich in der Wurzel vorkommt. Das Chasmanthin wird als optisch inaktiv beschrieben.

<sup>1</sup> Mh. Chem. 66 (1935) 87.

<sup>2</sup> Liebigs Ann. Chem. in Druck. Wir haben jetzt noch ein anderes Verfahren ausgearbeitet, das die Gewinnung größerer Mengen reinen Columbins erlaubt.

<sup>3</sup> Liebigs Ann. Chem. 517 (1935) 119.

<sup>4</sup> Liebigs Ann. Chem. 521 (1935) 184; unsere Antwort darauf ist in <sup>2</sup> enthalten.

<sup>5</sup> Arch. Pharm. 245 (1907) 586.

Ferner wird von FEIST<sup>3</sup> noch ein Bitterstoff III vom Schmp. 232° und der Bruttoformel  $C_{18}H_{22}O_6$  beschrieben.

Wir befassen uns in dieser Mitteilung mit einer Substanz, die den bisherigen Bearbeitern entgangen ist und die wir aus dem Bitterstoffgemisch durch Behandlung mit kaltem Aceton isoliert haben. Auf Grund sorgfältiger Reinigung bei gleichzeitiger Kontrolle der analytischen Werte und der optischen Drehung haben wir uns von seiner Einheitlichkeit überzeugt. Der Bitterstoff, den wir *Palmarin* nennen, schmilzt bei 258° unter geringen Zersetzungserscheinungen. Er zeigt deutlich optische Aktivität ( $[\alpha]_D = +12.5^\circ$ ), die Analyse ergibt die Formel  $C_{20}H_{22}O_7$ . Das Palmarin erscheint also mit dem Chasmanthin von FEIST isomer und es steht ihm auch chemisch sehr nahe, worauf wir in einer folgenden Mitteilung näher eingehen werden. Es ist aber auf keinen Fall mit dem Chasmanthin physikalisch isomer.

Ebenso wie das Chasmanthin zeigt das Palmarin Lactoncharakter. In der Kälte gegen Alkali neutral, verbraucht es in der Hitze bei kürzerer Einwirkung die für eine Lactongruppe berechnete Laugenmenge. Bei längerem Kochen steigt der Alkaliverbrauch langsam an, ohne aber auch nach neunstündigem Erhitzen die für 2 Lactongruppen berechnete Laugenmenge auch nur annähernd zu erreichen. Es liegt also in dem Palmarin sicher nur eine normale Lactongruppe vor. Der Grund für den Mehrverbrauch ist noch zu klären. Die Untersuchung der aus der alkalischen Lösung regenerierten Produkte ergab identische analytische Resultate. Die Drehung war bei den Produkten, die länger mit Alkali behandelt wurden, etwas tiefer. Das Palmarin läßt sich auch acetylieren. Über diese Versuche, und damit auch über die Frage nach der Funktion der O-Atome, werden wir später im Zusammenhang mit den Versuchen berichten, die den nahen chemischen Beziehungen zwischen Palmarin und Chasmanthin gewidmet sein sollen.

Hier seien nur die Versuche angeführt, die die Verschiedenheit der beiden Bitterstoffe beweisen. Abgesehen von der meßbaren optischen Aktivität des Palmarins, zeigt sich eine solche bei der Hydrierung der beiden Bitterstoffe.

Palmarin liefert dabei in der Hauptmenge unter Verbrauch von 3 Mol  $H_2$  eine Säure vom Schmp. 218°. Sie ist optisch aktiv

<sup>3</sup> Die reduktive Aufspaltung eines Lactonringes wurde von uns auch beim Columbin und einigen seiner Derivate beschrieben.



und besitzt die Bruttoformel  $C_{20}H_{28}O_7$ . Diese Hydro-palmarinsäure ist also isomer mit der von FEIST bei der Hydrierung von Chasmanthin erhaltenen sauren Substanz (Hydrochasmanthinsäure) vom Schmp. 259°. Aus der Arbeit von FEIST ist nicht zu entnehmen, in welcher Ausbeute diese Substanz gewonnen wurde. Eigene Versuche haben ergeben, daß bei der Hydrierung von Chasmanthin<sup>7</sup> ein Gemisch entsteht, aus dem sich nur in relativ geringer Menge die oben genannte Säure vom Schmp. 259° isolieren läßt. Es scheint nach unseren bisherigen Versuchen bei der Hydrierung des Chasmanthins ein Gemisch von isomeren Säuren zu entstehen, deren Bildung wahrscheinlich sterische Gründe haben wird: Es könnten bei der Hydrierung neue Asymmetriezentren entstehen.

Das Hydrierungsprodukt des Palmarins macht einen wesentlich einheitlicheren Eindruck, doch möchten wir die Möglichkeit, daß auch die Hydro-palmarinsäure ein Gemisch von Stereoisomeren ist, nicht völlig von der Hand weisen. Aus den Ergebnissen der Hydrierung folgt, daß im Palmarin nur 2 Doppelbindungen enthalten sein können, da von den 6 aufgenommenen H-Atomen 2 zur hydrierenden Aufspaltung des Lactonringes verbraucht werden.

An neutralen Produkten fanden wir bei der Hydrierung des Palmarins nur ganz geringe Mengen, die noch nicht näher untersucht wurden.

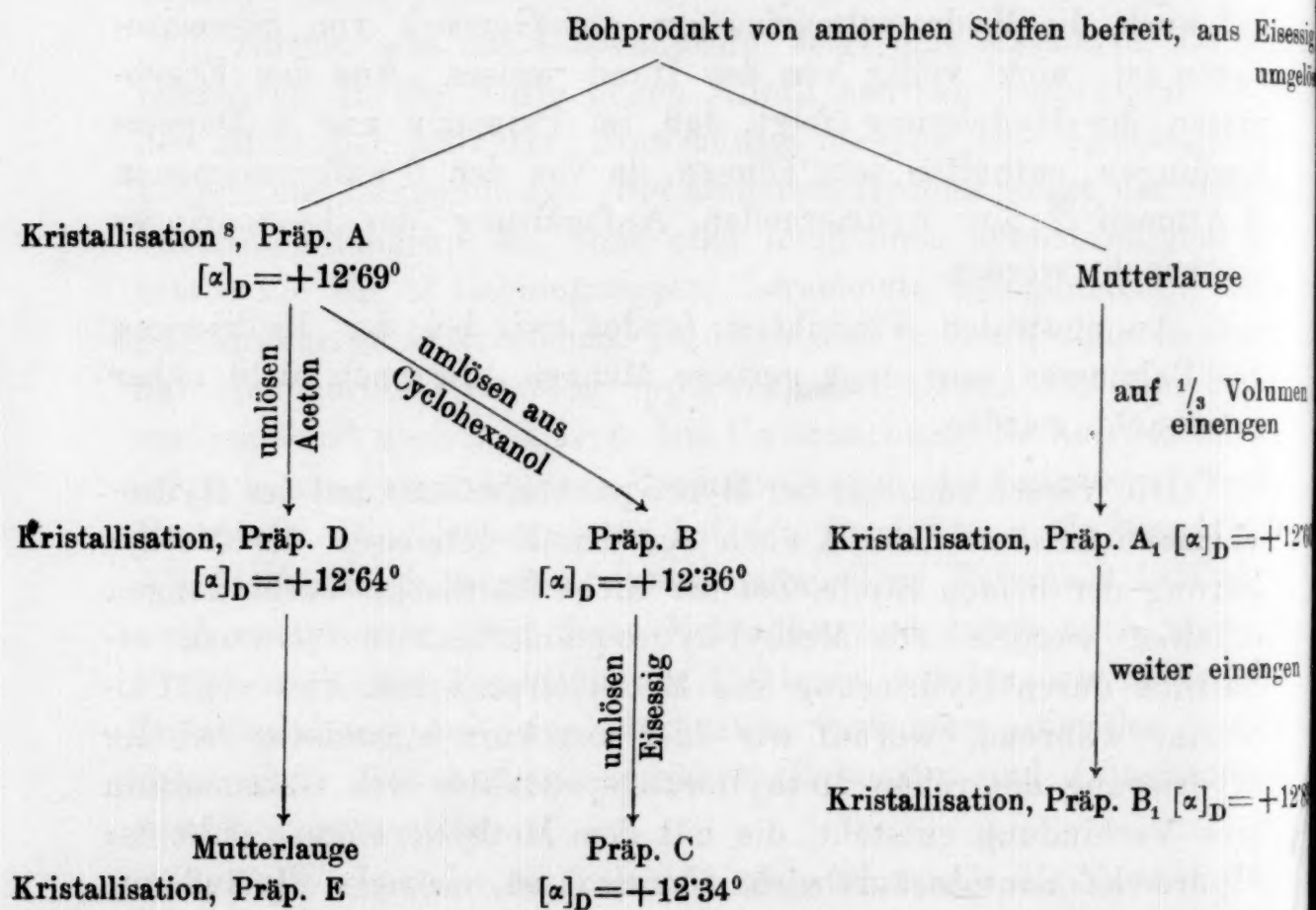
Die Verschiedenheit der Hydro-palmarinsäure und der Hydrochasmanthinsäure erhellt auch aus den Ergebnissen der Methylierung der beiden Stoffe, bei der nicht identische Verbindungen erhalten werden. Die Methylhydro-palmarinsäure ist auch erhältlich durch Hydrierung des Methylierungsproduktes von Palmarin, während, worauf wir hier nur kurz hinweisen, bei der Hydrierung des rohen Methylierungsproduktes von Chasmanthin eine Verbindung entsteht, die mit dem Methylierungsprodukt der Hydrochasmanthinsäure nicht identisch ist, vielmehr die äußerste Ähnlichkeit, wenn nicht Identität mit der Methylhydro-palmarinsäure zeigt. Auch auf diese Verhältnisse werden wir in einer demnächst erscheinenden Arbeit näher eingehen.

<sup>7</sup> Wir sind schon längere Zeit damit beschäftigt, für den Stoff, den FEIST Chasmanthin nennt und den auch wir aus der Wurzel isoliert haben, die Einheitlichkeit zu beweisen, weil manche Erscheinungen nicht ohne weiteres mit dieser Annahme verträglich sind.

## Experimenteller Teil.

### Gewinnung und Reinigung des Palmarins.

Aus dem rohen Ätherextrakt der Wurzel wurde das Palmarin auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in Aceton abgetrennt. Häufig sind dem Bitterstoff noch amorphe Substanzen beigemengt. Um diese zu entfernen, wurde das Palmarin in viel Aceton gelöst und diese Lösung mit Wasser versetzt. Es fallen zunächst hauptsächlich die amorphen Stoffe aus, die möglichst rasch durch Zentrifugieren abgetrennt werden. Eventuell ist diese Trennung zu wiederholen. Aus 50 kg Wurzel erhielten wir im Durchschnitt 10 g eines schon ziemlich reinen Stoffes. Zur weiteren Reinigung kristallisierten wir aus Aceton, Eisessig, Cyclohexanol, Anisol um. Das folgende Schema gibt einen von mehreren Versuchen, die mit kleinen Änderungen durchgeführt wurden, wieder.



Von anderen Versuchen haben wir noch andere Präparate untersucht:

Präp. F aus Aceton und Cyclohexanol umgelöst . . . . .  $[\alpha]_D = +12.52^\circ$ .

Präp. G aus Cyclohexanol umgelöst . . . . .  $[\alpha]_D = +12.35^\circ$ .

Präp. J . . . . .  $[\alpha]_D = +12.84^\circ$ .

Präp. K aus Eisessig umgelöst . . . . .  $[\alpha]_D = +12.14^\circ$ .

<sup>8</sup> Bei sämtlichen Drehungsbestimmungen wurde die Substanz in absolutem Pyridin gelöst.



Die Präparate schmolzen bei 256—260°, nachdem ab 246° Sintern zu beobachten war. Der Schmp. verlief unter geringer Zersetzung.

Zur Analyse wurde bei 80° und 10 mm getrocknet:

24·28 mg Sbst. (Präp. D): 56·90 mg CO<sub>2</sub>, 13·11 mg H<sub>2</sub>O. — 24·52 mg Sbst. (Präp. E): 57·71 mg CO<sub>2</sub>, 13·20 mg H<sub>2</sub>O. — 3·406 mg Sbst. (Präp. F): 8·02 mg CO<sub>2</sub>, 1·87 mg H<sub>2</sub>O. — 3·443 mg Sbst. (Präp. G): 8·04 mg CO<sub>2</sub>, 1·75 mg H<sub>2</sub>O. — 3·885 mg Sbst. (Präp. J): 9·075 mg CO<sub>2</sub>, 1·965 mg H<sub>2</sub>O. — 3·320 mg Sbst. (Präp. K): 7·777 mg CO<sub>2</sub>, 1·825 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 64·17, H 5·88.  
Gef. „ 63·92, 64·19, 64·24, 63·71, 63·71, 63·88.  
„ H 6·04, 6·02, 6·14, 5·73, 5·66, 6·15.

ZEREWITINOFF-Bestimmung:  
16·494 mg Sbst. in Pyridin: 0·931 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (0°, 760 mm). Gef. 0·94 akt. H.

Die Äquivalentgewichtsbestimmungen wurden unter Zusatz der angegebenen Menge absolutem Alkohols und 1/10n NaOH in CO<sub>2</sub>-freier Stickstoffatmosphäre durchgeführt (Indikator Phenolphthalein):

Präparat	Vers. Nr.	Menge g	Alkohol cm <sup>3</sup>	1/10n NaOH	Dauer d. Erhitzens nach erfolgter Auflösung (Wasserbad)	Äquiv. Gew.
A	I	0·3030	10	9·06	3 Stunden	334·4
B	II	0·2115	7	5·96	3 Stunden	354·9
B	III	0·1333	4	3·61	15 Minuten	369·3
A	IV	0·1278	4	3·60	15 Minuten	355
A	V	0·1084	3	3·62	8 Stunden	299·4
A	VI	0·1065	3	2·86	5 Minuten	372·4
G	VII	0·1010	20	2·85	2 Stunden	354·4

Äquiv. Gew. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> und eine saure Gruppe 374 (186 für zwei saure Gruppen).

Es wurde aus einigen Versuchen nach erfolgter Titration das Produkt durch Versetzen mit überschüssiger Säure ausgefällt und die Drehung und die C- und H-Werte bestimmt.

Regeneriertes Produkt aus Versuch Nr.	[α] <sub>D</sub>	C	H	Äquivalentgew.
I	+10·40°	—	—	362 °
II	+11·03°	—	—	
V	+ 7·06°	64·31	6·17	
VI	+12·55°	64·50	6·10	

° Viertelstündiges Erhitzen.

Es zeigt sich also, daß die Produkte, die bei längerer Alkalibehandlung erhalten wurden, eine Abnahme der Drehung bei gleichbleibenden analytischen Resultaten zeigen.

### Hydrierung des Palmarins.

0.4 g Pd-Tierkohle in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig wurden zunächst aushydriert und dann 0.4323 g Palmarin (Präparat A) in fein gepulverter Form zugefügt. Die H<sub>2</sub>-Aufnahme erfolgte sehr rasch; nach 2 Stunden waren 79.17 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (0° und 760 mm) entsprechend 3.03 Doppelbindungen aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde im Vakuum unter öfterem Zusatz von absolutem Alkohol abgedampft und der Rückstand mit 10%iger Natriumcarbonatlösung behandelt. Die alkalische Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt. Aus der Ätherlösung konnten nur 3.4 mg Rückstand isoliert werden, den wir nicht näher untersucht haben.

Die Hydrierung verläuft also allem Anschein nach ziemlich quantitativ unter Bildung von sauren Endprodukten. Die Natriumcarbonatlösung lieferte beim Ansäuern eine kristallisierte Substanz in der Menge von 0.31 g vom Schmp. 213—215°. Durch Ausäthern der sauren Lösung wurde noch 0.1 g des gleichen sauren Hydrierungsproduktes gewonnen. Es wurde aus verdünntem Alkohol umgelöst und schmolz dann bei 213—215°; es gab mit Tetranitromethan zum Unterschied vom Ausgangsmaterial keine Reaktion mehr.

21.40 mg Sbst.: 49.31 mg CO<sub>2</sub>, 14.63 mg H<sub>2</sub>O. — 3.520 mg Sbst.: 8.145 mg CO<sub>2</sub>, 2.230 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1104 g Sbst.: 2.89 cm<sup>3</sup> 1/10n NaOH.

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 63.12, H 7.42, Äquivalentgew. 380

Gef. „ 62.84, „ 7.65

„ 63.11, „ 7.09, „ 381.4.

$$[\alpha]_D^{27} = \frac{+0.41^\circ \times 0.3034}{0.5 \times 1.005 \times 0.008575} = +28.86^\circ.$$

ZEREWITINOFF-Bestimmung:

9.216 mg Sbst. im Pyridin: 1.01 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (0°, 760 mm). Gef. 1.86 akt. H.

Eine zweite Hydrierung des gleichen Präparates verlief ganz analog. Angewandt waren 0.4345 g Substanz, die Ausbeute an rohem Hydrierungsprodukt betrug 0.436 g. Auch dieses war völlig in Natriumcarbonatlösung löslich und ergab nur 3 mg an neutralem Anteil. Das aus der alkalischen Lösung ausgefällte Produkt schmolz nach dem Umlösen etwas höher bei 213—218°, die Analysenwerte und die Drehungen zeigten aber keine Unterschiede.



22.30 mg Subst.: 51.66 mg CO<sub>2</sub>, 15.13 mg H<sub>2</sub>O.  
Gef. C 63.18, H 7.59.

$$[\alpha]_D^{27} = \frac{+0.47^\circ \times 0.2876}{0.5 \times 1.012 \times 0.008975} = +29.78^\circ.$$

### Methylierung der Hydropalmarinsäure.

Es wurde so verfahren, wie später bei der Methylierung des Palmarins beschrieben. Das Rohprodukt der Methylierung, aus Alkohol umgelöst, schmolz bei 260°, ab 245° schwaches Sintern. Der Mischschmp. mit dem Hydrierungsprodukt des Methylpalmarins ergab keine Depression.

$$\alpha_D^{15} = +0.72^\circ; l = 0.5 \text{ dm}; c = 2.473. [\alpha]_D^{15} = +58.23^\circ.$$

Ein anderes Präparat zeigte  $[\alpha]_D^{17} = \frac{+0.69^\circ \times 0.2940}{0.5 \times 1.005 \times 0.007275} = +55.50^\circ.$

21.70 mg Subst.: 50.82 mg CO<sub>2</sub>, 15.21 mg HO<sub>2</sub>. — 2.629 mg Subst.: 1.149 cm<sup>3</sup> 1/30n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 63.92, H 7.67, OCH<sub>3</sub> 7.86  
Gef. „ 63.87, „ 7.84, „ 7.53.

ZEREWITINOFF-Bestimmung:

10.324 mg Subst. in Pyridin: 0.665 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (0°, 760 mm). Gef. 1.13 akt. H.

### Methylierung von Palmarin.

1 g Palmarin wurde mit 17 cm<sup>3</sup> Alkohol und 13 cm<sup>3</sup> 10% iger NaOH in der Hitze gelöst, dann abgekühlt und mit 4 g (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 10 cm<sup>3</sup> 10% iger NaOH versetzt; dabei trat wieder Erwärmung auf. Die Zugabe von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Alkali wurde noch viermal wiederholt, wobei für stets alkalische Reaktion Sorge getragen wurde. Nach völligem Umsetzen des (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde die klare Lösung mit HCl angesäuert und der Niederschlag abfiltriert. Ausbeute: 0.94 g; Schmp. ab 243° Sintern, 249° klar.

3.192 mg Subst.: 15.58 cm<sup>3</sup> 1/30n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
Gef. OCH<sub>3</sub> 8.40.

$$\alpha_D^{14} = +0.775^\circ; l = 0.5 \text{ dm}; c = 3.953. [\alpha]_D^{14} = +39.21^\circ.$$

Das Produkt wurde aus wässrigem Aceton umgelöst; Ausbeute 0.79 g und zeigte einen Schmp. von 254° unter geringer Zersetzung, nachdem ab 245° Sintern zu beobachten war.

$$\alpha_D^{14} = +0.72^\circ; l = 0.5 \text{ dm}; c = 3.65. [\alpha]_D^{14} = +39.47^\circ.$$

3·585 mg Subst.: 8·53 mg CO<sub>2</sub>, 2·02 mg H<sub>2</sub>O. — 2·031 mg Subst.: 0·9726 cm<sup>3</sup> 1/30 n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0·1114 g Subst.: 2·88 cm<sup>3</sup> 1/10 n NaOH (mit 3 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol noch 5 Minuten nach erfolgter Lösung erwärmt; Indikator Phenolphthalein).

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 64·91, H 6·23, OCH<sub>3</sub> 7·99, Äquivalentgew. 388.

Gef. „ 64·9, „ 6·31, „ 8·26, „ 386.

Die ZEREWITINOFF-Bestimmung lieferte kein Methan.

Die Versuche wurden mehrmals mit den gleichen Resultaten wiederholt.

### Hydrierung des Methylpalmarins.

0·4 g Pd-Tierkohle in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig wurden zunächst aushydriert und dann 0·2144 g Methylpalmarin (OCH<sub>3</sub> 8·15) in fester Form zugefügt. Die H<sub>2</sub>-Aufnahme erfolgte sehr rasch und nach Aufnahme von 3·02 Mol H<sub>2</sub> war sie beendet. Die Trennung von neutralen und sauren Produkten erfolgte wie bei der Hydrierung des Palmarins angegeben wurde. Auch die Hydrierung des Methylpalmarins verlief praktisch quantitativ nur unter Bildung von sauren Produkten.

Das saure Rohprodukt an Methylhydropalmarinsäure zeigte nach dem Umlösen aus verdünntem Aceton einen Schmp. von 262°, ab 257° Sintern.

3·691 mg Subst.: 8·635 mg CO<sub>2</sub>, 2·53 mg H<sub>2</sub>O. — 4·348 mg Subst.: 1·987 cm<sup>3</sup> 1/30 n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 23·35 mg Subst.: 5·72 cm<sup>3</sup> 1/10 n NaOH.

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 63·92, H 7·67, OCH<sub>3</sub> 7·86, Äquivalentgew. 394.

Gef. „ 63·80, „ 7·67, „ 7·88, „ 408.

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+0.72^\circ \times 0.2653}{0.5 \times 1.005 \times 0.00660} = +57.62^\circ.$$



# Über das komplexchemische Verhalten des Silberfluorides

Von

E. HAYEK

Aus dem 1. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Eingelangt am 12. 3. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 12. 3. 1936)

Fluoride eignen sich im Allgemeinen wenig zur Bildung von Einlagerungsverbindungen. Denn diese sind um so stabiler, je größer das außerhalb des Komplexes stehende Anion ist und das Fluorion ist gerade das kleinste in wässriger Lösung bekannte negative Ion. Nach GRIMM<sup>1</sup> ist die Gitterenergie der Fluoride größer als die der übrigen Halogenide, infolgedessen wird die zur Aufweitung des Gitters notwendige Arbeit sehr groß sein und durch die gewinnbare Einlagerungsarbeit nicht leicht geliefert werden können. Gerade beim Silber ist allerdings dieser Unterschied nicht sehr groß. BILTZ und RAHLFS<sup>2</sup> haben in einer grundlegenden Arbeit die Ammoniakatbildung der Fluoride behandelt und konnten in Ionengitter im Allgemeinen Ammoniak nur mit Hilfe der eleganten Methode der künstlichen Gitterweiterung durch Wasser einbauen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, diese Verhältnisse in Bezug auf die Bildung von Kationenkomplexen mit Schwermetallverbindungen als Neutralteil zu prüfen, welche mit anderen Anionen schon früher behandelt wurden<sup>3</sup>. Unter den wenigen leicht löslichen Fluoriden eignet sich hierzu das Silbersalz am besten. Es wurde das Verhalten gegen die anderen Silberhalogenide und Silberoxyd durch Löslichkeits- und Überführungsmessungen untersucht.

Beim Erwärmen von Silberjodid in konzentrierter Silberfluoridlösung auf dem Wasserbad färbt sich der Bodenkörper rubinrot und geht schließlich in ein ebenso gefärbtes Öl über. Ein Präparat welches die beiden Salze etwa im Molverhältnis 1:1 enthielt, schmolz bei etwa 90°.

<sup>1</sup> H. G. GRIMM, Hdb. d. Physik, 24, 573.

<sup>2</sup> W. BILTZ und H. RAHLFS, Z. anorg. allg. Chem. 166 (1927) 351.

<sup>3</sup> E. HAYEK, Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935) 382.

Zur näheren Prüfung der Verhältnisse wurde die Schmelzkurve der trockenen Salzgemische aufgenommen, welche zeigte, daß AgF und AgJ im flüssigen Zustand vollkommen mischbar sind, keine Verbindung bilden und im System ein Eutektikum von der annähernden Zusammensetzung 1:1 auftritt, welches bei etwa 95° schmilzt. Es wurden zu diesem Zweck trockenes AgJ und AgF, welches erhalten wurde durch Trocknen des Dihydrates über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Bildung der roten Zwischenverbindung und schließlich mehrstündigem Erhitzen im Hochvakuum bei 300°, in den Molverhältnissen 3:1, 3:2, 1:1, 3:4 und 1:3 verschmolzen. Bei den fluorreichen Schmelzen trat Bildung von  $\text{Ag}_2\text{F}$  auf. Infolgedessen und wegen der großen Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Silberfluorides wurde auf eine exakte Durchführung des Schmelzdiagrammes verzichtet. Die Schmelze und auch der jodreichere feste Anteil sind in dünnen Schichten durchsichtig und prächtig rubinrot gefärbt.

Durch Abkühlen der Jodsilber enthaltenden Silberfluoridlösung konnte eine kristallisierte Verbindung gewonnen werden, welche nach der Analyse die Zusammensetzung  $\text{AgJ} \cdot \text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  besitzt:

gefunden: AgJ 58·7 %	berechnet: 59·1 %
AgF 32·6 %	31·9 % (Das lösliche Silber bestimmt.)
H <sub>2</sub> O 9·5 %	9·1 %

Unter dem Mikroskop länglich achteckige Plättchen, doppelbrechend.

Die Löslichkeit des Silberjodids in Fluoridlösung wurde bestimmt durch Feststellung der über diesem Bodenkörper bei 20° in Lösung befindlichen AgJ-Menge. Diese Lösung war 7·4 normal an AgF und 0·8 normal an AgJ, entsprechend 10·8 Molprozenten. Zum Vergleich wurde eine Lösung von Silberjodid in Silberperchlorat über dem Bodenkörper  $2\text{AgClO}_4 \cdot \text{AgJ}^4$  analysiert. Sie war 8·5 normal in Bezug auf  $\text{AgClO}_4$  und 1·4 normal bezüglich AgJ, entsprechend 16·1 Molprozenten. Die Löslichkeit nimmt also bei Ersatz des nicht polarisierenden Perchlorations durch das polarisierende Fluorion um über ein Drittel ab. Daß auch hier ein Kationkomplex vorhanden ist, beweist ein Überführungsversuch in der mit Jodid gesättigten Fluoridlösung. Er ergab an der Kathode Abscheidung von Silber und des oben beschriebenen Jodidfluorides, die nur durch die Wanderung des positiven Komplexes zur Kathode verursacht sein kann. Die Ausführung des Versuches stieß auf Schwierigkeiten, da sich beim Stromdurchgang in der

<sup>4</sup> E. HAYEK l. c.



konzentrierten Silberfluoridlösung leicht Silbersubfluorid bildet, welches bald teilweise die Stromleitung übernimmt, so daß die Versuche nicht lange fortgesetzt werden können. Immerhin konnte im Kathodenraum eine Vermehrung des Silbergehaltes um etwa 2% festgestellt werden.

Die Löslichkeit des Silberjodids in Alkalihalogenidlösungen beruht bekanntlich auf der Bildung von Anionenkomplexen. Wendet man die bekannten Gesetzmäßigkeiten<sup>5</sup> über die Stabilität von Komplexen auf diese Vorgänge an, so wird man annehmen müssen, daß das Cäsiumjodid am meisten Silberjodid zu lösen vermag — weil das große Kation die Bildung des Anionkomplexes nicht stört — Lithiumjodid unter den Jodiden am wenigsten. Für Cäsiumfluorid könnte man allenfalls die Anlagerung von AgJ an das Fluorion unter Bildung eines negativen Komplexes  $[F(AgJ)_2]^-$  erwarten, mit einem negativen Zentralion. Es liegen hierfür die Verhältnisse besonders günstig, weil das große nicht polarisierende Kation die Bildung eines Komplexes um das kleinste Anion nicht stören sollte. Es wurde also versucht, eine erhöhte Löslichkeit von Jodsilber in gesättigter CsF-Lösung bei 100° nachzuweisen, jedoch mit negativem Erfolg. Cäsiumfluorid nimmt also im Verhalten gegen Silberjodid eine Mittelstellung zwischen dem kationbildenden Silberfluorid und dem anionbildenden Cäsiumjodid ein.

Auch Silberbromid ist in Silberfluoridlösung erheblich löslich, das Bromid wandelt sich dabei in einen lebhaft orange gefärbten Körper um. Eine 11·4 normale Fluoridlösung enthielt 7 Molprozent AgBr, eine 8·0 normale 5·2.

Silberchlorid wird nur mehr in ganz geringen Mengen gelöst, entsprechend der schwachen Polarisierbarkeit des Chlorions.

Verschiedene Autoren wollen eine Löslichkeit<sup>6</sup> oder Verbindungsbildung<sup>7</sup> von Silberfluorid mit Silberoxyd beobachtet haben, dies wäre besonders interessant, weil Silber sonst keine basischen Salze bildet. Es wurde Silberoxyd, frisch gefällt und gut ausgewaschen, sechs Stunden in gesättigter Silberfluoridlösung auf 100° erhitzt. Es konnte jedoch keine Löslichkeitsvermehrung oder Reaktion festgestellt werden. Die Reaktion der Lösung, welche vorher neutral ist, wird schwach alkalisch, da Silberoxyd ja merklich löslich und in reiner wässrigen Lösung

<sup>5</sup> Vgl. VAN ARKEL und DE BOER, Chemische Bindung. Leipzig 1931.

<sup>6</sup> R. ABEGG und C. IMMERWAHR, Z. physik. Chem. 32 (1900) 142.

<sup>7</sup> L. PFAUNDLER, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 46 (1862) 258.

zu 70 % dissoziiert ist.<sup>8</sup> Beim Verdünnen zeigt sich aber keine Fällung. Da die angegebenen Autoren in ähnlicher Weise gearbeitet haben, existiert die vermutete Verbindung nicht. PFAUNDLER dürfte  $\text{Ag}_2\text{F}$  in Händen gehabt haben.

Auch zwischen dem Fluorid und dem Sulfid des Silbers konnte keine Reaktion beobachtet werden.

### Zusammenfassung.

Silberfluorid ist fähig Kationenkomplexe mit den anderen Silberhalogeniden, nicht aber mit Silberoxyd, zu bilden. Entsprechend der polarisierenden Wirkung des Fluorions ist die Komplexbildung gegenüber Silbersalzen mit nicht polarisierendem Anion vermindert.

---

<sup>8</sup> A. A. NOYES und D. A. KOHR, Z. physik. Chem. 42 (1903) 336.



# Über Rhoeadin und Rhoegenin.

Von

E. SPATH, L. SCHMID und H. STERNBERG

wirkl. Mitglied der  
Akademie der Wissenschaften

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingegangen am 12. 3. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 12. 3. 1936)

Untersuchungen über die basischen Inhaltsstoffe von *Papaver somniferum* sind in zahlreichen Mitteilungen beschrieben. Bestimmend für diese ausgedehnten Studien ist der Umstand, daß diese Alkaloide vielbenutzte Heilmittel vorstellen und ferner, daß sie aus dem Opium leicht zugänglich sind. Demgegenüber sind die Basen des Klatschmohns (*Papaver Rhoeas* L.) nur ganz untergeordnet untersucht.

Die ersten darauf bezugnehmenden Arbeiten stammen von O. HESSE<sup>1</sup>. Er fand ein neues Alkaloid, das er Rhoeadin nannte, bestimmte den Schmp. zu 232° und die Bruttoformel zu  $C_{21}H_{21}O_6N$ . Neben der Beschreibung einiger Salze berichtete HESSE auch über die sehr interessante Beobachtung, daß Rhoeadin bei der Einwirkung von Säuren purpurrote Lösungen gibt. Daraus läßt sich durch Ammoniak eine andere, von ihm als isomer mit Rhoeadin befundene Base ausfällen, das bei 223° schmelzende Rhoegenin. Der auffälligste Unterschied gegenüber dem Rhoeadin besteht im Ausbleiben der Farbreaktion mit Säuren.

Nicht viel weiter führte eine Untersuchung von V. PAVESI<sup>2</sup>. Er gab für das Rhoeadin den Schmp. 245—247° an, für das Rhoegenin 235—237.5° und hielt die beiden Verbindungen gleichfalls für isomer.

Vor Inangriffnahme unserer Versuche zur Konstitutionsermittlung beschäftigte uns die Frage einer möglichst schonenden und dabei quantitativen Aufarbeitung des Rohmaterials. Unter Verwertung der bei Vorversuchen gewonnenen Erfahrungen wurde ein Verfahren ausgebildet, das in der Auslaugung trockener Blütenblätter von *Papaver Rhoeas* mit 2 % iger wässriger Essigsäure

<sup>1</sup> Ann. Supplement 4 (1865) 50; Liebigs Ann. Chem. 140 (1866) 145; 149 (1869) 35; 185 (1877) 329; Arch. Pharmaz. 228 (1890) 7.

<sup>2</sup> Atti R. Istituto Bot. Univ. Pavia 9 (1906); Chem. Zbl. 1906, I, 690.

bei 15—20°, Ausäthern des mit Bicarbonat versetzten Extraktes und Überführen der Base in wässrige Weinsäure-Lösung bestand. Diese wurde mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert und gab so 0.031 % (bezogen auf die Droge) an Rhoeadin, das nach dem Umlösen aus Chloroform-Äther und Hochvakuumsublimation im Gegensatz zu den früheren Literaturangaben bei 256—257.5° im Vakuumröhrchen schmolz. Es war rechtsdrehend,  $[\alpha]_D^{17.5} = + 232^\circ$  (in  $\text{CHCl}_3$ ), besaß die schon von HESSE gefundene Bruttoformel  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}$  und eine Methoxylgruppe.

Es war nicht ausgeschlossen, daß das Rhoeadin mit dem von GADAMER und WINTERFELD<sup>3</sup> beschriebenen Methoxychelidonin identisch war, für das diese Autoren allerdings den Schmp. 221° angaben. Wir erhielten durch die Freundlichkeit des Herrn Kollegen WINTERFELD, für die wir ihm zu Dank verpflichtet sind, eine kleine Probe Methoxychelidonin, das im Vakuumröhrchen bei 222—224.5° schmolz, sich aber durch die Depression in der Mischprobe (205—210°) als verschieden von dem isomeren Rhoeadin erwies.

Die ZEREWITINOFF-Bestimmung machte das Vorhandensein eines aktiven H-Atomes wahrscheinlich. Durch Behandeln des Rhoeadins mit 2—4 % iger heißer Salzsäure und Fällen mit Ammoniak bereiteten wir Rhoeagenin, dessen Schmp. nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei 236—238° im Vakuumröhrchen lag. Da uns sowohl Rhoeadin als auch Rhoeagenin als Originalpräparate von HESSE zur Verfügung standen, konnten wir diese gleichfalls bis zum richtigen Schmp. reinigen und durch die Mischprobe die Identität unserer Basen mit denen von HESSE sicherstellen. Rhoeagenin war in Eisessig rechtsdrehend,  $[\alpha]_D^{17.5} = + 168^\circ$ . Ein unerwartetes Ergebnis lieferten sorgfältig durchgeführte Analysen des reinen Rhoeagenins, welche sowohl von uns nach der Methode von PREGL als auch in dankenswerter Weise von Herrn Kollegen J. LINDNER (Innsbruck) nach seiner ausgezeichneten Präzisionsmethode<sup>4</sup> selbst ausgeführt wurden und eindeutig ergaben, daß sich die Bruttoformel des Rhoeadins um  $\text{CH}_2$  vom Rhoeagenin unterscheidet, da dieses die Zusammensetzung  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$  besitzt. In Bestätigung dieser Verbrennungszahlen erwies sich das Rhoe-

<sup>3</sup> J. GADAMER und K. WINTERFELD, Arch. Pharmaz. 262 (1924) 589.

<sup>4</sup> J. LINDNER, Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Verlag Chemie, Berlin 1935.



agenin als methoxylfreie Base. Wenn Rhoeadin, in Salzsäure gelöst, einmal die Rotfärbung zeigt, so bleibt diese Farbe in der von uns beobachteten Zeit von einigen Tagen erhalten; macht man alkalisch, so tritt allmählich Umwandlung in Rhoegenin ein, das nach neuerlichem Ansäuern keine Rotfärbung mehr zeigt. In besonderen Versuchen wurde bewiesen, daß diese Erscheinungen auch ohne Luftzutritt im Vakuum stattfinden.

Die ZEREWITINOFF-Bestimmung zeigte im Rhoegenin zwei aktive Wasserstoffatome an; während Rhoeadin nach der ZEREWITINOFF-Bestimmung unverändert zurückgewonnen wurde, war das Rhoegenin nach derselben verändert. Rhoegenin enthält eine  $N-CH_3$ -Gruppe.

Nach einer Reihe nicht weiter beschriebener Abbauversuche gewährte schließlich die Oxydation des Rhoegenins mit wässriger  $KMnO_4$ -Lösung einen tieferen Einblick. Sie führte zu einem sauren und einem indifferenten Oxydationsprodukt: die saure Fraktion bestand aus 3,4-Methylendioxyphthalsäure (vic. Hydrastsäure), wie durch den Schmp. (als Anhydrid) und die Mischprobe bewiesen wurde. Der durch wiederholte Hochvakuumsublimation gereinigte indifferente Anteil wurde nach dem Schmelz- und Mischschmelzpunkt als das Methylimid der 3,4-Methylendioxyphthalsäure<sup>5</sup> erkannt.

Weiteren Aufschluß gewährte die Zinkstaubdestillation des Rhoegenins. Das dabei hauptsächlich anfallende Öl gab ein kristallisierendes Pikrat vom Schmp.  $212-216^\circ$ , das durch die Mischprobe als Isochinolin-pikrat identifiziert werden konnte; im Gemisch mit Chinolin-pikrat trat deutliche Schmelzpunktsdepression ein. In ähnlichem Sinne ist auch der Verlauf des HOFMANNschen Abbaues zu deuten. Nach der ersten Abbaustufe lag ein rechtsdrehendes, stickstoffhaltiges Produkt vor, das nach der zweiten Stufe stickstoff-frei war.

Da nach dem Sättigungsgrad des Rhoegenins und seinem ganzen Verhalten das Vorhandensein eines zweiten Benzolkernes anzunehmen ist und über die Bindungsart von 2 Sauerstoffatomen noch nichts ausgesagt werden konnte, ist es möglich, daß die Kohlenstoffanordnung der vic. Hydrastsäure, die als einziges Oxydationsprodukt auftrat, zweimal am Aufbau der Rhoegeninmolekel beteiligt ist. In einem besonderen Versuche wurde mit der nur 4 Sauerstoffatomen entsprechenden Menge  $KMnO_4$  oxydiert,

<sup>5</sup> E. SPÄTH und L. KAHOVEC, Ber. dtsch. chem. Ges. 67 (1934) 1505.

um nach leichter abspaltbaren Stücken zu suchen; dabei waren keine destillierbaren Säuren oder Anhydride zu beobachten. Eine Reduktion des Rhoegenins führte zu einem noch rechtsdrehenden Reaktionsprodukt. Die Zinkstaubdestillation dieser Verbindung ergab einige kristalline, aber noch unreine Fraktionen. Von einer Erörterung einiger möglicher Formeln sei zurzeit abgesehen, doch soll darüber demnächst berichtet werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### Extraktion der Blütenblätter des Klatschmohns.

110 kg frische = 13'42 kg trockene Blütenblätter von *Papaver Rhoeas* L., in der Umgebung Wiens gesammelt, wurden mit Alkohol extrahiert. Frische Blätter dürfen nie in Haufen gelagert werden, da sie sich so unter Erwärmung zersetzen. Im Gange der weiteren Aufarbeitung hatte sich ein Teil in Rhoegenin verwandelt; es wurde daher alles zu Rhoegenin umgesetzt. Ausbeute 384 g.

In einer zweiten Aufarbeitung wurden 31 kg trockene Blütenblätter mit Chloroform ausgezogen. Auch diese Extrakte wurden gleich auf Rhoegenin aufgearbeitet und gaben 5'75 g Base.

Die Extraktion mit 2%iger Essigsäure sei ausführlich angegeben, da sie sich für die Rhoeadindarstellung bestens bewährte. 4 kg getrocknete Blütenblätter (Österr. Heilmittelstelle, Wien) wurden mit 2%iger Essigsäure übergossen, 24 Stunden stehen gelassen, das Filtrat davon mit Natriumbicarbonat versetzt und ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde eingedampft und der Rückstand mit 10%iger wässriger Weinsäure aufgenommen. Die Lösung wurde möglichst rasch mit Soda alkalisch gemacht, mit etwas Äther behandelt, um die Fällung kristallin zu erhalten, filtriert und das Filtrat ausgeäthert. Ausbeute 1'25 g. Nach dem Aufnehmen mit Chloroform wurde im Vakuum auf etwa 2 cm<sup>3</sup> eingeengt, dann mit 30 cm<sup>3</sup> Äther versetzt und auf die Hälfte eingedampft. Nach dreimaligem Ätherzusatz schieden sich aus 15 cm<sup>3</sup> Lösung Kristalle ab, die nach Sublimieren bei 215–225° Badtemperatur und 0'02 mm bei 256–257'5° im Vakuumröhrchen schmolzen.

0'0511 g in 2 cm<sup>3</sup> CHCl<sub>3</sub>; 0'5-dm-Rohr;  $\alpha_D^{17.5} = +2.97^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{17.5} = +232^\circ$ .

4'469, 4'695 mg Subst.: 10'793, 11'307 mg CO<sub>2</sub>, 2'233, 2'190 mg H<sub>2</sub>O. — 3'605,



4'100 mg Sbst.<sup>6</sup>: 3'942, 4'487 cm<sup>3</sup> n/10 Lauge für CO<sub>2</sub>, 1'990, 2'249 cm<sup>3</sup> n/10 Lauge für H<sub>2</sub>O. — 6'290, 7'120 mg Sbst.: 0'201 (15°, 753 mm), 0'226 cm<sup>3</sup> N (15°, 753 mm). — 5'555 mg Sbst.: 3'300 mg AgJ. — 2'323, 0'907 mg Sbst.: 1'12, 0'42 cm<sup>3</sup> n/30 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZEISEL, PRIEGL, VIEBÖCK). — 0'1684 g Sbst.: 7'9 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (19°, 749 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 65'77, H 5'52, N 3'65, CH<sub>3</sub>O 8'09, 1 akt. H.

Gef. „ 65'87, 65'68, 65'61, 65'66, H 5'59, 5'22, 5'56, 5'53,

N 3'75, 3'73, CH<sub>3</sub>O 7'85, 8'32, 7'98, 0'74 akt. H.

1 g Rhoeadin wurde in 300 cm<sup>3</sup> 3'5 % iger Essigsäure gelöst, filtriert, das Filtrat mit gesättigter Kaliumjodid-Lösung versetzt und im Eisschrank kristallisieren gelassen. Nach dem Filtrieren und Trocknen bei 80°/0'1 mm: 0'709 g Ausbeute.

0'4710 g Sbst.: 0'2173 g AgJ.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>NJ. Ber. J 24'83.

Gef. „ 24'94.

### Umwandlung von Rhoeadin in Rhoegenin.

Bei den ersten zwei Aufarbeitungen der Mohnblütenblätter wurden die Alkohol- bzw. Chloroformextrakte eingedampft und der Rückstand mit heißer 2- bzw. 4 % iger HCl behandelt. Aus der roten Lösung wurde durch Alkali Rhoegenin ausgefällt. Dieser Befund ist nicht neu; bemerkenswert erscheint jedoch die Beobachtung des zeitlichen Verlaufs dieser Umlagerung sowie die Tatsache, daß diese auch bei völligem Luftausschluß erfolgt. In einem besonderen Apparat, in den abwechselnd ohne Luftzutritt Säure oder Alkali zugeführt werden konnte, wurde 0'01 g Rhoeadin mit 2n-Salzsäure im Vakuum versetzt und auf 95° erwärmt. Die Rotfärbung trat normal auf und wurde durch einen äquivalenten Laugenzusatz unter völligem Luftausschluß zum Verschwinden gebracht. Nach sofortigem Ansäuern war die Rotfärbung wieder zu beobachten. Nach 14stündigem Stehen wurde wieder Lauge zugesetzt und so bei 15—20° 15 Minuten belassen. Nach dem Ansäuern trat wieder Rotfärbung auf. Nun ließ man 2 Stunden, mit Natronlauge eben alkalisch gemacht, bei 20° stehen. Angesäuert war die Lösung schwächer, aber noch immer rot. Nach 5stündigem Stehen bei saurer Reaktion wurde wieder mit Lauge entfärbt, während 20 Minuten bis auf 94° erhitzt und noch 10 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Ansäuern war die Rotfärbung nun nicht mehr zu beobachten.

Rhoegenin kristallisiert gut aus Methanol und schmilzt im Vakuumröhrchen bei 236—238°.

<sup>6</sup> Durchgeführt von Prof. LINDNER nach seiner eigenen Methode.

0.0423 g Base in 2 cm<sup>3</sup> Eisessig: 0.5-dm-Rohr;  $\alpha_D^{17.5} = +1.78^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{17.5} = +168^\circ$ .

4.743, 4.928 mg Sbst.: 11.304, 11.773 mg CO<sub>2</sub>, 2.252, 2.376 mg H<sub>2</sub>O. — 3.291 mg Sbst.: 3.562 cm<sup>3</sup> n/10 Lauge für CO<sub>2</sub>, 1.701 cm<sup>3</sup> Lauge für H<sub>2</sub>O<sup>6</sup>. — 4.415 mg Sbst.: 0.143 cm<sup>3</sup> N (18°, 755 mm). — 4.000 mg Sbst.: 2.09 cm<sup>3</sup> n/30 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HERZIG, MEYER, VIEBÖCK). — 0.1436 g Sbst.: 23.5 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (19°, 749 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 65.01, H 5.19, N 3.79, NCH<sub>3</sub> 7.87, 2 akt. H.

Gef. „ 65.00, 65.16, 64.95, H 5.31, 5.39, 5.21, N 3.77, NCH<sub>3</sub> 8.42, 2.50 akt. H.

0.2426 g Sbst. (Jodhydrat): 0.1147 g AgJ.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>NJ. Ber. J 25.53.

Gef. „ 25.56.

### Oxydation von Rhoegenin mit KMnO<sub>4</sub>.

0.5 g Base wurden in heißer verdünnter Salzsäure gelöst, mit 200 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt und mit Lauge bis zur beginnenden Trübung versetzt. Im CO<sub>2</sub>-Strom erfolgte bei Zimmertemperatur Zusatz von je 10 cm<sup>3</sup> 3% iger KMnO<sub>4</sub>-Lösung bis zum Gesamtverbrauch von 100 cm<sup>3</sup>. Die mit SO<sub>2</sub> behandelte Lösung wurde zweimal mit je 400 cm<sup>3</sup> Äther ausgeschüttelt und dem Äther mit Soda die sauren Anteile entzogen. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein weißer Rückstand, der nach mehrfacher Hochvakuum-Sublimation bei 175—180° Badtemperatur mit wenig Äther gewaschen und dann in Aceton gelöst wurde. Nach Zusatz von Äther wurde eingeeengt und bei 0° zur Kristallisation stehen gelassen. Die Aceton-Äther-Behandlung wurde noch einmal wiederholt, der Äther von den Kristallen abgegossen und diese mit einer Äther-Petroläther-Mischung gewaschen. Nach der Hochvakuum-Sublimation war der Vakuum-Schmp. 207—208°. Mischprobe mit dem Methylimid<sup>5</sup> der vic. Hydrastsäure (Schmp. 212 bis 213°) gab 212—213°.

Der Sodauszug wurde mit Salzsäure angesäuert, im Vakuum eingeeengt und mit Äther ausgezogen. Der Ätherrückstand wurde bei 0.02 mm fraktioniert, bei 110° ging Oxalsäure und bei 160—170° (Luftbad) eine zweite Fraktion über. Nach dem Umlösen aus Äther lag der Schmp. bei 157—162° und stieg nach Ausfällen aus Äther durch Petroläther und anschließender Sublimation auf 164—166°. Misch-Schmp. mit vic. Hydrastsäure-Anhydrid<sup>5</sup> (Schmp. 163—163.5°) bei 161—163°.

Eine weniger reine Fraktion wurde mit Methylamin langsam im Metallbad bis 180° erhitzt und 5 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Nach der Sublimation lag der Vak.-Schmp. bei 213—214°. Mischprobe mit vic. Hydrastsäure-Methylimid<sup>5</sup> 212 bis



213.5°. In ähnlicher Weise und mit gleichen Ergebnissen wurde eine zweite Oxydation mit 1%iger  $\text{KMnO}_4$ -Lösung ausgeführt; dabei war überdies in ganz geringer Menge eine nicht weiter untersuchte Fraktion vom Schmp. 75.5—77.5° zu beobachten.

#### Zinkstaubdestillation von Rhoegenin.

0.5 g Rhoegenin wurden mit 10 g Zinkstaub gemischt und im Wasserstoffstrom über Zn-Staub destilliert. Das Destillat wurde mit Äther behandelt und das darin Unlösliche in heißer 4%iger Salzsäure aufgenommen, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Ätherrückstand gab bei 1 mm eine Fraktion A von 90—105° (Luftbad) und eine zweite Fraktion B von 105—210°. A wurde in Ätherlösung mit gesättigter Pikrinsäure versetzt, der Äther abgegossen und das Pikrat aus Methanol umgelöst. Vak.-Schmp. 212—216°, Mischprobe mit Iso-Chinolin-Pikrat ergab keine Depression.

#### HOFMANN<sup>scher</sup> Abbau von Rhoegenin.

0.2 g Rhoegenin wurden mit 4 cm<sup>3</sup> Jodmethyl in der Bombe 20 Stunden auf 100° erhitzt, der Abdampfrückstand in heißem Wasser gelöst und mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  1/2 Stunde behandelt. Nach dem Filtrieren und Waschen mit Methanol wurde mit 0.5 g KOH im Vakuum eingeeengt und 15 Minuten auf 100° erwärmt. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wog 0.130 g.

Diese 0.130 g wurden wie oben in das Jodmethylat verwandelt, mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  umgesetzt und mit KOH im Vakuum behandelt; nunmehr war das Reaktionsprodukt praktisch stickstoff-frei.

#### Reduktion von Rhoegenin mit Zinn und Salzsäure.

0.1 g Rhoegenin wurde in etwa 30 cm<sup>3</sup> 7%iger Salzsäure und wenig Methanol gelöst und mit 3 g Zinn 24 Stunden am Wasserbad erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Methanol und Filtrieren wurde das Zinn durch Zink ausgefällt, filtriert und der Methylalkohol im Vakuum vertrieben. Die mit Ammoniak versetzte Lösung gab an Äther ein bei 230—240°/0.02 mm übergehendes Öl ab, das möglicherweise nicht einheitlich war.

4.717, 4.398 mg Sbst.: 11.700, 10.944 mg  $\text{CO}_2$ , 2.625, 2.333 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef. C 67.63, 67.87, H 3.22, 5.94.

### Zinkstaub-Destillation des reduzierten Rhoegenins.

0.29 g mit Zinn und Salzsäure reduziertes Rhoegenin wurden in Chloroform gelöst, auf Zinkstaub gegossen und nach dem Verdampfen des Chloroforms im Wasserstoffstrom über Zinkstaub destilliert. Das Destillat gab bis 115°/0.02 mm eine Fraktion, die nach Umlösen aus Petroläther und wiederholter Destillation zwischen 145 und 155° schmolz. Eine zweite Fraktion destillierte zwischen 125 und 160°. Diese ließ sich durch Umlösen aus Petroläther unter Druck, ferner durch Umkristallisieren aus Methanol unter Druck und wiederholte Destillation in eine Fraktion vom Schmp. 136—143° und eine zweite vom Schmelzintervall 172 bis 179° aufspalten.



# Über die Kondensation von Benzoin und Thymohydrochinon

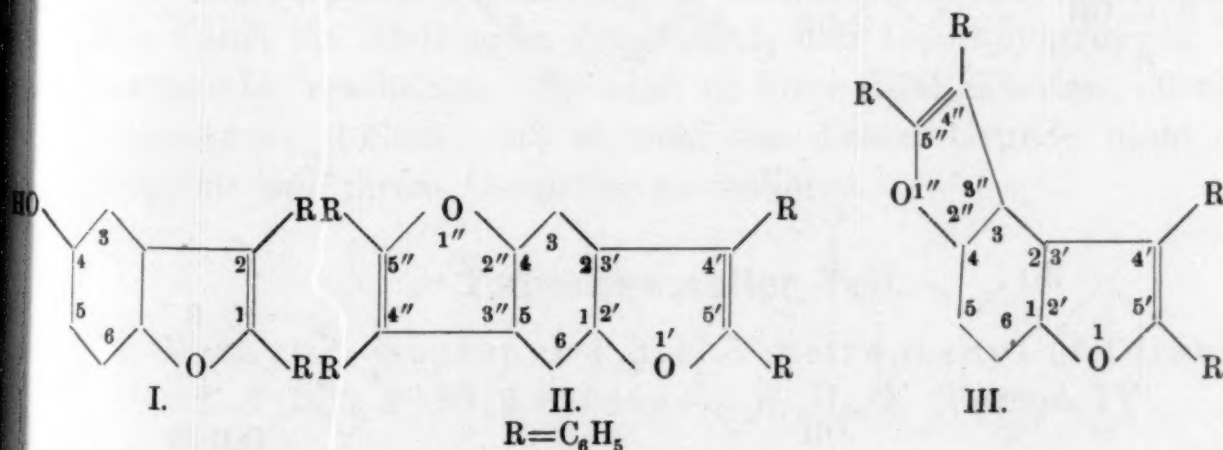
Von

O. DISCHENDORFER und A. VERDINO

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben und aus der Bundesanstalt für Lebensmitteluntersuchung in Graz

(Eingegangen am 10. 3. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 12. 3. 1936)

Im Jahre 1899 haben F. R. JAPP und A. N. MELDRUM<sup>1</sup> erstmals gefunden, daß sich ein-, zwei- und dreiwertige Phenole, wie Thymol, Hydrochinon, Resorcin, Brenzcatechin und Phloroglucin durch 73%ige Schwefelsäure mit Benzoin in verschiedener Weise kondensieren lassen. Insbesondere die aus Benzoin und Resorcin, Hydrochinon oder Thymol entstehenden Körper haben dann in den letzten Jahren O. DISCHENDORFER<sup>2</sup> und O. DISCHENDORFER und A. VERDINO<sup>3</sup> eingehend untersucht und strukturell aufgeklärt. Das aus Analogiegründen hier besonders interessierende Hydrochinon gab bei der Kondensation mit einem Molekül Benzoin 4-Oxy-1.2-diphenyl-cumaron (I), bei der Kondensation mit zwei Molekülen Benzoin aber zwei verschiedene Körper, die als lineares (II) und anguläres (III) „Parabenzotetraphenyldifurfuran“ (4'.5'.4''.5''-Tetraphenyl-[difurano-2'.3':1.2; 2''.3'':4.5-benzol] und



<sup>1</sup> J. chem. Soc. London 75 (1899) 1035.

<sup>2</sup> Mh. Chem. 62 (1933) 263 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 142 (1933) 69; Mh. Chem. 66 (1935) 201 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 144 (1935) 333.

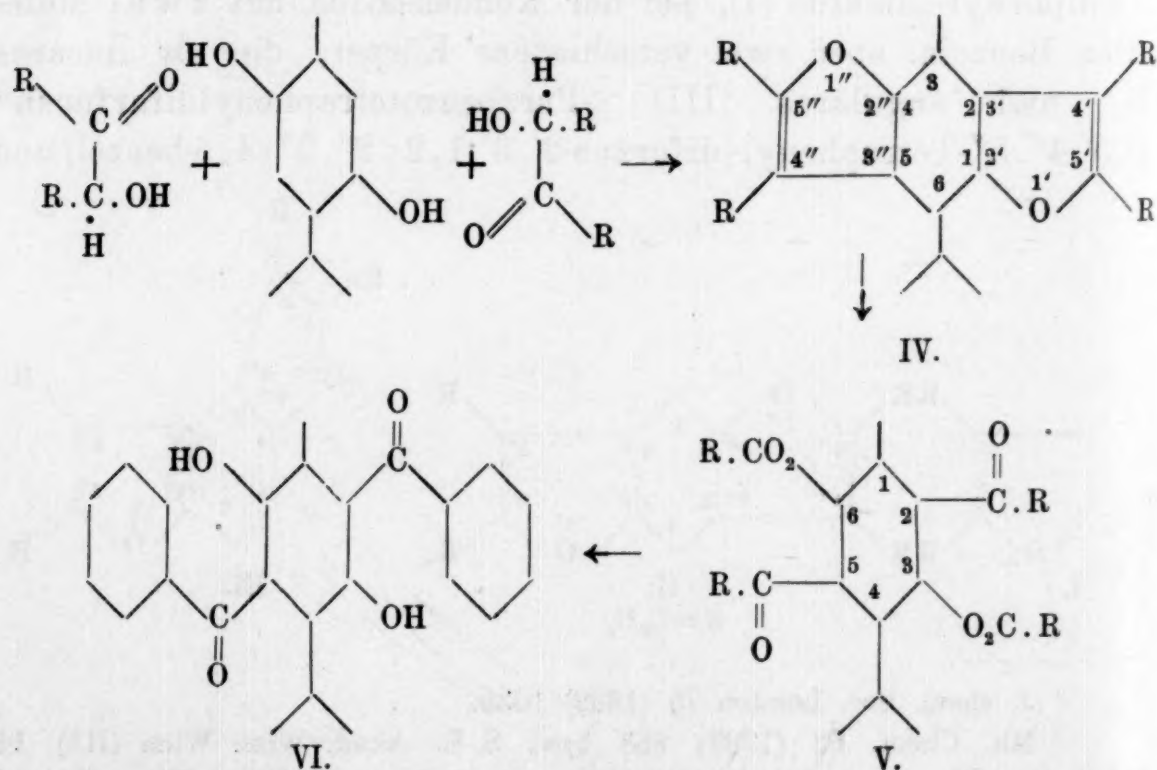
<sup>3</sup> Mh. Chem. 68 (1936) 10.

4'.5'.4''.5''-Tetraphenyl-[difurano-2'.3':1.2; 2''.3'':4.3-benzol]) bezeichnet wurden.

Diese Substanzen gaben bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid die Benzoate des 2-Benzoyl-hydrochinons bzw. des 2.5- und des 2.3-Dibenzoyl-hydrochinons, die leicht zu den entsprechenden kernbenzoylierten Hydrochinonen verseift werden konnten. Die Richtigkeit der Schlüsse wurde dabei durch eine Reihe von Hilfsreaktionen bestätigt.

In ähnlicher Weise haben wir nun die Kondensation des Benzoin mit Thymohydrochinon studiert. Letzteres ließ sich nach C. LIEBERMANN und M. ILINSKY<sup>4</sup> bzw. nach E. KREMERS und N. WAKEMAN<sup>5</sup> aus Thymol über das p-Nitroso-thymol, das p-Aminothymol und das Thymochinon leicht in reinem Zustande und in guter Ausbeute erhalten.

Die Kondensation von Thymohydrochinon mit zwei Molekülen Benzoin gab in einer Ausbeute von ungefähr 8'2% der Theorie das erwartete 3-Methyl-6-isopropyl-4'.5'.4''.5''-tetraphenyl-[difurano-2'.3':1.2; 2''.3'':4.5-benzol] C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (IV) vom Schmp. 261—262°, das in farblosen Nadeln kristallisiert und im folgenden der Kürze halber als Körper IV bezeichnet werden soll. Nach seiner Entstehungsweise kann das Molekül nur lineare Anellierung des Benzolrings und der Furanringe aufweisen und ist so strukturell eindeutig bestimmt.



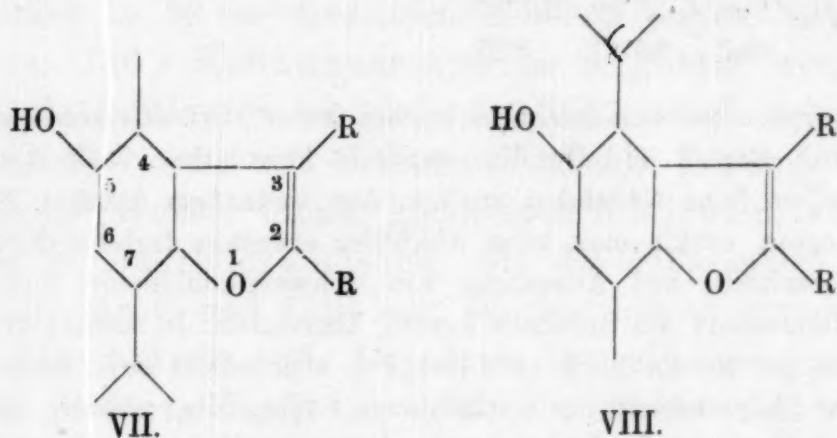
<sup>4</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 18 (1885) 3196.

<sup>5</sup> Pharm. Review 26, 329; Chem. Zbl. (1910) 1, 25.



Die Oxydation von IV mit Chromsäureanhydrid führt zum farblosen 3.6-Dibenzoyloxy-1-methyl-4-isopropyl-2.5-dibenzoyl-benzol  $C_{38}H_{30}O_6$  (V) vom Schmp.  $235^\circ$ , das bei seiner Verseifung das gelb gefärbte 3.6-Dioxy-1-methyl-4-isopropyl-2.5-dibenzoyl-benzol  $C_{24}H_{22}O_4$  (VI) vom Schmp.  $205^\circ$  gibt. Letzteres läßt sich durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in sein Diacetylderivat, das 3.6-Diacetoxy-1-methyl-4-isopropyl-2.5-dibenzoyl-benzol vom Schmp.  $142^\circ$  überführen.

Bei der Kondensation von Thymohydrochinon mit Benzoin waren neben Körper IV harzartige, alkalilösliche Produkte entstanden. Sie haben sich zweifellos durch die Kondensation des ersteren mit nur einem Moleküle Benzoin gebildet. Die Theorie läßt entsprechend der Asymmetrie des Thymohydrochinonmoleküles die Entstehung zweier derartiger Körper, nämlich von 5-Oxy-4-methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaron (VII) und von 5-Oxy-7-methyl-4-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaron (VIII) erwarten.



Diese beiden Verbindungen unterscheiden sich voneinander nur durch die Stellungen der Methyl- und Isopropylgruppen, die vertauscht erscheinen. Sie sind in ihren Löslichkeiten offenbar einander so ähnlich, daß es wohl aus diesem Grunde nicht gelang, sie aus ihrem Gemische zu isolieren.

### Experimenteller Teil.

3-Methyl-6-isopropyl-4'.5'.4''.5''-tetraphenyl-(difurano-2'.3':1.2; 2''.3'':4.5-benzol),  $C_{38}H_{30}O_2$  (Formel IV).

20 g Benzoin und 13 g Thymohydrochinon werden fein gepulvert, gemischt und in einem Erlenmeyerkölbchen durch 15 Minuten mit 80 g 73%iger Schwefelsäure am Drahtnetze auf  $150^\circ$  erhitzt, wobei häufig umgeschüttelt wird. Die gelbbraune Schmelze wird in lauwarmem Zustande mit Wasser versetzt. Nach dem

Erkalten wird die hellrote, wässrige Schichte durch ein Faltenfilter abgegossen. Der Rückstand wird noch mehrmals in gleicher Weise behandelt und sodann in 50 cm<sup>3</sup> siedendem Alkohol erhitzt. Es scheiden sich aus der dunklen Lösung feine, weiße Substanzteilchen aus, die sich beim Abkühlen vermehren. Nach mehrstündigem Stehen wird abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen. Aus einem Gemisch gleicher Volumteile Alkohol und Benzol erhält man nach zweimaligem Umkristallisieren 1.99 g (8.15 % der Theorie) an analysenreiner Substanz. Die schneeweißen Stäbchen schmelzen bei 261° klar und hellbraun. In den Mutterlaugen befinden sich neben den nicht isolierten Kondensationsprodukten des Thymohydrochinons mit einem Moleküle Benzoin (siehe allgemeiner Teil) beträchtliche Mengen von Thymochinon.

Zur Analyse wurde die Substanz drei Stunden im Vakuum bei 110° getrocknet.

3.469 mg Subst.: 11.21 mg CO<sub>2</sub>, 1.85 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 87.99, H 5.83.

Gef. „ 88.13, „ 5.97.

Der Körper löst sich leicht in kaltem Äther, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Pyridin, wenig in Petroläther. Beim Abdunsten der Lösungen bleiben feine Nadelchen zurück. Aus siedendem Alkohol, Eisessig oder aus wenig Aceton erhält man beim Abkühlen ebenfalls farblose Nadelchen. In allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff fluoresziert die Substanz kräftig blauviolett. In kalter, konzentrierter Schwefelsäure ist sie unlöslich, sie löst sich aber sofort auf Zusatz einer Spur konzentrierter Salpetersäure mit tiefblauer Farbe, die alsbald in ein helles schwaches Rot übergeht. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchten die Kristalle außerordentlich kräftig hellblau.

### 3.6-Dibenzoyloxy-1-methyl-4-isopropyl-2.5-dibenzoylbenzol, C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub> (Formel V).

1.5 g des Körpers IV (siehe oben) werden in 75 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst, mit einer nicht zu heißen Lösung von 3 g Chromsäureanhydrid in 75 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid versetzt und eine Stunde am Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt. Aus der alsbald grün werdenden Lösung scheidet sich ein grüner Niederschlag ab. Das Benzol und ein Teil des Essigsäureanhydrides wird unter Absaugen der entstehenden Dämpfe am siedenden Wasserbade abgetrieben. Das Rückbleibende wird in der Hitze vorsichtig mit Wasser versetzt und einen halben bis einen ganzen Tag stehen gelassen. Dadurch wird der gelbliche Niederschlag gut absaugbar. Aus wenig siedendem Eisessig erhält man schneeweiße Stäb-



chen, die bei 235° klar schmelzen. Ausbeute 1·08 g (64 % der Theorie).

3·992 mg Subst.: 11·44 mg CO<sub>2</sub>, 1·75 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 78·32, H 5·19.

Gef. „ 78·16, „ 4·91.

Der Körper ist unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Äther. Er löst sich leicht in siedendem Alkohol, Eisessig und wenig Aceton. Aus Pyridin erhält man auf Wasserzusatz, aus Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol beim Abdunsten des Lösungsmittels Stäbchen. In kalter, konzentrierter Schwefelsäure löst er sich langsam mit goldgelber Farbe, die beim Erwärmen in Rot übergeht. Auf Zusatz einer Spur konzentrierter Salpetersäure verbleicht die Farbe zu Hellgelb. Unter dem Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet die Verbindung nur sehr schwach violett.

3.6-Dioxy-1-methyl-4-isopropyl-2.5-dibenzoyl-benzol,  
C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (Formel VI).

0·46 g 3.6-Dibenzoyloxy-1-methyl-4-isopropyl-2.5-dibenzoyl-benzol werden in 30 cm<sup>3</sup> siedendem Alkohol suspendiert, mit einer Lösung von 0·46 g Kaliumhydroxyd in möglichst wenig Wasser versetzt und 15 Minuten am siedenden Wasserbade gekocht. Hierbei geht die Substanz mit tiefroter Farbe in Lösung. Man setzt hierauf 15 cm<sup>3</sup> Wasser hinzu, kocht noch 5 Minuten, versetzt mit wässriger Schwefeldioxydlösung, bis die Flüssigkeit sich trübt und hellgelb färbt, und füllt mit Wasser bis zu einem Volumen von ungefähr 200 cm<sup>3</sup> auf. Die intensiv gelbe Suspension wird kurze Zeit gerührt, damit sie gröber ausflockt und sich besser absaugen läßt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol, vorteilhaft unter Zusatz von etwas wässriger Schwefeldioxydlösung, erhält man hellgelbe, glänzende Kristalle, die bei 190°, offenbar unter teilweiser Dehydrierung zum entsprechenden Chinhydrone oder Chinone, zu sintern beginnen und bei 205° eine tief orange gefärbte Schmelze geben. Ausbeute 0·26 g (79 % der Theorie).

Für die Analyse wurde die Substanz durch zwei Stunden im Vakuum bei 75° getrocknet.

3·626 mg Subst.: 10·20 mg CO<sub>2</sub>, 1·94 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 76·97, H 5·93.

Gef. „ 76·72, „ 5·99.

Der Körper löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht mit hellgelber Farbe. Aus Eisessig und Aceton erhält man auf Wasserzusatz, aus Benzol beim Abdunsten quadratische Platten, aus verdünntem Alkohol und Pyridin kurze Nadelchen. Die alkoholische

Lösung wird auf Zusatz eines Tropfens wässriger Eisenchloridlösung tiefer gelb, beim Kochen gelbrot. Kalte, konzentrierte Schwefelsäure löst ihn leicht mit tieferer Farbe, die auf Zusatz einer Spur konzentrierter Salpetersäure in Hellgelb umschlägt.

3.6-Diacetoxy-1-methyl-4-isopropyl-2.5-dibenzoyl-benzol,  $C_{28}H_{26}O_6$ .

0.1 g 3.6-Dioxy-1-methyl-4-isopropyl-2.5-dibenzoyl-benzol (VI) werden mit 3 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid und 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat erst kurze Zeit unter Umschwenken über freier Flamme und dann durch 2 Stunden am siedenden Wasserbade erhitzt. Die erst gelbe Lösung wird rasch farblos. Man versetzt mit heißem Wasser, filtriert nach dem Erkalten und längerem Stehen und erhält nach mehrmaligem Lösen in heißem Methylalkohol oder Pyridin und vorsichtigem Ausspritzen mit Wasser farblose körnige Kristalle, die bei 134° sintern und bei 141° klar und farblos schmelzen.

3.967 mg Subst.: 10.66 mg CO<sub>2</sub>, 2.00 mg H<sub>2</sub>O.

$C_{28}H_{26}O_6$ . Ber. C 73.33, H 5.72.

Gef. „ 73.29, „ 5.64.

Der Körper ist unlöslich in Petroläther, leicht löslich in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus den mit Wasser mischbaren kommt er auf vorsichtigen Wasserzusatz, aus Äther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff beim Abdunsten in strahlig angeordneten Stäbchen heraus. Kalte, konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit hellgelber Farbe, die rasch in Rot übergeht. Auf Zusatz einer Spur konzentrierter Salpetersäure verblaßt die Färbung zu einem schwachen Gelb. Unter der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper nur sehr schwach rötlich.



# Streuspektren von o-Dideuteriobenzol und N-Deuteriopyrrol

Von

O. REDLICH und W. STRICKS

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 31. 3. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 28. 4. 1936)

Im Anschluß an frühere Untersuchungen des RAMAN-Effektes von Deuteriumverbindungen<sup>1</sup> berichten wir im folgenden über die Streuspektren von o-Dideuteriobenzol und von N-Deuteriopyrrol.

o-Dideuteriobenzol stellten wir zunächst aus o-Dijodbenzol über die GRIGNARDsche Verbindung her; da die Substanz offenbar wegen ungenügender Reinheit des leicht zersetzlichen Ausgangsstoffes kein brauchbares Spektrum lieferte, schlugen wir den Weg ein, den MORITA und TITANI<sup>2</sup> für die Darstellung von  $C_6H_5D$ , ERLMEYER und LOBECK<sup>3</sup> für  $C_6D_6$  und WELDON und WILSON<sup>4</sup> für  $C_6H_3D_3$  erprobt hatten. Phthalsäure wurde durch Kalilauge mit Phenolphthalein als Indikator neutralisiert, durch Zugabe von Calciumnitratlösung wurde sodann das neutrale Calciumsalz gefällt, dieses im Vakuum bei 160° bis zur Gewichtskonstanz von Wasser befreit. Von der richtigen Zusammensetzung überzeugten wir uns durch Bestimmung des Calciums. Das Phthalat wurde mit CaO (aus Calciumoxalat) und  $Ca(OD)_2$  gut vermischt, das Gemenge unter vermindertem Druck im elektrischen Ofen bis zum Abdestillieren des Benzols erhitzt. Reinigung durch Schütteln mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung zur Entfernung von etwa vorhandenem Benzaldehyd, mit Lauge, mit Tierkohle und durch mehrmalige Destillation im Vakuum, zuletzt über Natrium. Ausbeute: 3·5 cm<sup>3</sup> o- $C_6H_4D_2$  aus 18·4 g  $C_6H_4C_2O_4Ca$ ; 8 g CaO; 2·7 g  $D_2O$ ; verwendet wurde die Mittelfraktion (0·6 cm<sup>3</sup>). Das Verfahren wurde durch eine Blindprobe mit leichtem Wasser und anschließende Aufnahme des Spektrums geprüft.

N-Deuteriopyrrol wurde aus Pyrrolkalium durch Zersetzung mit einer überschüssigen Menge schweren Wassers hergestellt. In gleicher Weise wurde auch das zu den Kontrollaufnahmen verwendete leichte Pyrrol gewonnen. Die im Vakuum mehrmals destillierten und eingeschmolzenen Substanzen waren vollkommen farblos und beständig.

<sup>1</sup> Mh. Chem. 67 (1936) 203, 213, 328 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 145 (1936) 67, 77, 192.

<sup>2</sup> N. MORITA, T. TITANI, Bull. chem. Soc. 10 (1935) 557.

<sup>3</sup> H. ERLMEYER, H. LOBECK, Helv. chim. Acta. 18 (1935) 1664.

<sup>4</sup> L. H. P. WELDON, C. L. WILSON, Nature 137 (1936) 70.

**o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>D<sub>2</sub>. o-Dideuteriobenzol (2 Aufnahmen).**

(3)	600	± 2	(e, f, o, p, q)
(1)	780	± 2	(e, q)
(1)	838	± 2	(e, k, q)
(1)	853	± 2	(e, k, p, q)
(5)	967.0	± 2	(e, f, i, ± k, o, q)
(3)	975.5	± 2	(e, i, k, o, q)
(7)	980.5	± 1	(e, f, g, k, o, p, q)
(5)	992.6	± 1	(e, f, i, k, p, q)
(5)	1007.0	± 0.5	(± e, f, i, k, o, p)
(0)	1031?		(e)
(1)	1131	± 2	(e, f, k)
(2)	1176.5	± 1	(e, o, q)
(2)	1570	± 3	(e, p)
(3b)	1586.5	± 3	(e, k, p, q)
(4b)	2278	± 3	(e, i, k, p, q)
(0)	2374	± 2	(k, o, p)
(0)	2452	± 5	(o, p, q)
(9b)	3059	± 1	(i, k, o, p)
(0)	3124?		(k, q)
(0)	3168	± 2	(k, o, p)
(2)	3187	± 2	(k, p, q)

Selbstverständlich wurde bei allen Frequenzen sorgfältig geprüft, ob das Ausbleiben an den Stellen, welche anderen als den angeführten Primärlinien entsprechen, durch Überdeckung oder zu geringe Intensität gerechtfertigt ist. Das Spektrum ist linienreicher als das der anderen bisher untersuchten Benzolarten. Besonders hervorgehoben sei die Aufspaltung der Benzolfrequenz 850.5 in zwei, die der Frequenz 993 in vier Linien. Die Frequenzen 780, 1007 und 2278 wurden auch bei C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>D (von ANGUS und Mitarbeitern und von uns) bzw. p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>D<sub>2</sub> gefunden. Neu sind die Linien 1131 und 2374 sowie die unsicheren Linien 1031 und 3124.

Die Linien sind im allgemeinen noch ein wenig mehr diffus als die von p-Dideuteriobenzol. Die bei der Erörterung dieser Verbindung erwähnte Möglichkeit, daß sich zwischen den drei Isomeren bei Zimmertemperatur ein tautomeres Gleichgewicht einstelle, läßt sich durch Vergleich der beiden nunmehr vorliegenden Spektren mit Sicherheit ausschließen; ob dies auch für höhere Temperaturen gilt (insbesondere für die im vorliegenden



Fall bei der Darstellung angewendete Temperatur), wird durch weitere Messungen zu entscheiden sein.

Wir sind derzeit mit der Messung der Streuspektren von  $C_6H_2D_4$ -1, 2, 4, 5, von  $C_6H_3D_3$ -1, 2, 3 und von  $m-C_6H_4D_2$  beschäftigt und beabsichtigen, das vorliegende Spektrum sowie den Zusammenhang der Symmetrieklassen und der Linien der verschiedenen Benzolarten nach Abschluß dieser Untersuchung ausführlicher zu erörtern.

**$C_4H_4NH$ . Pyrrol (4 Aufnahmen).**

- (0)  $291 \pm 4$  ( $e, k, o, p, q$ )
- (0)  $537 ?$  ( $i, p, q$ )
- (2)  $608 \pm 3$  ( $p, q$ )
- (2)  $720 \pm 4$  ( $e, f, i, o$ )
- (2)  $841 \pm 2$  ( $e, k, o, q$ )
- (2)  $869 \pm 3$  ( $e, i, k, o, p$ )
- (1)  $1015 \pm 3$  ( $e, o, p$ )
- (10)  $1146 \pm 1$  ( $\pm e, f, g, i, \pm k, o, p, q$ )
- (0)  $1240 \pm 6$  ( $e, i, k, o, p$ )
- (7b)  $1382 \pm 2$  ( $e, f, g, k, p, q$ )
- (4)  $1468 \pm 4$  ( $e, f, k, o, p$ )
- (3)  $3104 \pm 2$  ( $e, i, k, o, q$ )
- (5)  $3135 \pm 1$  ( $o, p, q$ )
- (0)  $3320 \pm 6$  ( $e, k, q$ )

Das Spektrum stimmt im wesentlichen mit früheren Aufnahmen von VENKATESWARAN<sup>5</sup> und von BONINO, MANZONI-ANSIDEI und PRATESI<sup>6</sup> überein, wenn auch bei einigen Linien nicht ganz unbeträchtliche Unterschiede in den Frequenzangaben vorliegen (die Frequenzen  $e-3073$ ,  $e-1078$  und  $e-1035$  der letzteren Verfasser glaubten wir als  $f-3130$ ,  $f-1135$  und  $g-1136$  deuten zu sollen). Die Linie 291 ist neu.

**$C_4H_4ND$ . N-Deuteriopyrrol (3 Aufnahmen).**

- (0)  $291 \pm 4$  ( $k, p, q$ )
- (0)  $537 ?$  ( $e, p, q$ )
- (2)  $608 \pm 3$  ( $k, p, q$ )
- (2)  $708 \pm 6$  ( $k, o$ )
- (2)  $832 \pm 2$  ( $e, k, o, q$ )
- (3b)  $1072 \pm 3$  ( $i, k, p, q$ )

<sup>5</sup> S. VENKATESWARAN, Indian. J. Physics. 5 (1930) 145.

<sup>6</sup> G. B. BONINO, R. MANZONI-ANSIDEI, P. PRATESI, Z. physik. Chem. B 22 (1933) 21.

- (10) 1136  $\pm 1$  ( $\pm e, g, i, k, o, p, q$ )
- (1) 1147  $\pm 1$  ( $o, p, q$ )
- (9) 1386  $\pm 1$  ( $e, k, o, p, q$ )
- (4) 1465.5  $\pm 0.5$  ( $e, k, o, q$ )
- (0) 2357  $\pm 5$  ( $i, k, o, q$ )
- (3) 3104.5  $\pm 1$  ( $o, q$ )
- (5) 3135  $\pm 2$  ( $o, p, q$ )

Die Frequenz 3320 des leichten Pyrrols wurde schon von BONINO, MANZONI-ANSIDEI und PRATESI als Valenzschwingung des an den Stickstoff gebundenen Wasserstoffes erkannt. Die Verschiebung dieser Frequenz auf 2357 im N-Deuteriopyrrol bestätigt diese Zuordnung. Das schwache Auftreten der Frequenz 1147 ist jedenfalls durch geringe Verunreinigung mit leichtem Pyrrol bedingt. Eine ausführlichere Erörterung sei einer späteren Gelegenheit vorbehalten.

Der Commissie van het VAN T'HOFF-Fonds sind wir für ein Stipendium zu Dank verpflichtet, welches die Durchführung dieser Untersuchung ermöglicht hat.



# Über Derivate des 3,5-Dimethoxy-benzaldehydes

(V. Mitteilung: Zur Kenntnis der CANNIZZARO<sup>schen</sup> Reaktion)

Von

G. LOCK und G. NOTTES

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 17. 3. 1933. Vorgelegt in der Sitzung am 23. 4. 1936)

In früheren Mitteilungen<sup>1</sup> wurden Halogenderivate von m-Oxy-, m-Methoxy-benzaldehyd, Iovanillin und Veratrumaldehyd im Verhalten gegen Alkalien untersucht und gefunden, daß nur jene Aldehyde die CANNIZZARO<sup>sche</sup> Reaktion eingingen, welche mindestens ein zur Aldehydgruppe in Orthostellung unsubstituiertes Wasserstoffatom enthielten, während diortho-substituierte Aldehyde die Formylgruppe als Ameisensäure abspalteten unter Bildung des entsprechenden Halogen-phenols. Dasselbe Verhalten zeigten Aldehyde ohne phenolische Hydroxylgruppe<sup>2</sup>. Bei Dinitroderivaten war diese Regelmäßigkeit dahingehend zu erweitern, daß auch bei 2,4-Stellung der Nitrogruppen dieselbe Reaktion verursacht wurde.

Durch das charakteristische Verhalten mit Halogenatomen diortho-substituierter Aldehyde ist in manchen Fällen ein bequemes Mittel gegeben, um festzustellen, ob ein derartiger Substituent in Orthostellung zur Aldehydgruppe eingetreten ist oder nicht. Im folgenden wurden Bromierung, Chlorierung und Nitrierung von 3,5-Dimethoxy-benzaldehyd untersucht und die Konstitution der Derivate zum Teil mit Hilfe dieser Regelmäßigkeit festgelegt.

Die zur Darstellung des 3,5-Dimethoxy-benzaldehydes durch katalytische Reduktion des entsprechenden Säurechlorides<sup>3</sup> als Ausgangsprodukt dienende 3,5-Dioxy-benzoesäure ( $\alpha$ -Resorcyssäure) war nach den bisher beschriebenen Methoden durch Sulfurierung der Benzoesäure zur Disulfosäure und Kalischmelze letzterer nur sehr umständlich herzustellen.

<sup>1</sup> Mh. Chem. 55 (1930) 307 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 139 (1930) 199; Mh. Chem. 62 (1933) 178 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 141 (1933) 940; Mh. Chem. 64 (1934) 341 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 143 (1934) 255.

<sup>2</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 66 (1933) 1527, 1759; 68 (1935) 1505.

<sup>3</sup> F. MAUTHNER, J. prakt. Chem. 87 (1913) 403; 100 (1920) 176.

Die Sulfurierung nach L. BARTH und K. SENHOFER<sup>4</sup> mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Phosphor-pentoxyd oder nach W. HOHENEMSER<sup>5</sup> mit 70%igem Oleum mußte nach Angaben der Autoren im geschlossenen Gefäß bei 250° ausgeführt werden, da z. B. 70%iges Oleum bei 100° nur Bildung von m-Sulfo-benzoesäure verursachte. K. BRUNNER<sup>6</sup> arbeitete im offenen Gefäß, indem er Benzoesäure mit 50%igem Oleum auf 220° bis zur vollständigen Wasserlöslichkeit erhitze, weiteres Oleum zufügte und Chlorwasserstoffgas einleitete oder Chlorsulfonsäure zufügte und weiter erhitze. Ausbeuten wurden nicht angegeben.

Wir fanden, daß man 3,5-Disulfo-benzoesäure leicht und in guten Ausbeuten durch einfaches Erhitzen von Benzoesäure mit Oleum von 65% Anhydridgehalt am Rückflußkühler im Ölbade auf 240—250° erhält, welche direkt als Bariumsalz mit Ätzalkali verschmolzen 60—70% der Theorie an 3,5-Dioxy-benzoesäure, bezogen auf Benzoesäure als Ausgangsprodukt, gab.

Über den Schmp. der 3,5-Dioxy-benzoesäure und der daraus erhältlichen 3,5-Dimethoxy-benzoesäure lagen die verschiedensten Angaben vor, für erstere die Schmp. 220°<sup>4</sup>, 225—227°<sup>7</sup>, 230—232°<sup>8</sup>, 232—233°<sup>9</sup>, 235°<sup>10</sup> und 237—240°<sup>11</sup>, für letztere die Schmp. 175—176°<sup>12</sup>, 179—182°<sup>3, 13</sup>, 185—186°<sup>11</sup>. Nach sorgfältiger Reinigung konnten in beiden Fällen die Angaben von J. HERZIG und S. EPSTEIN, nämlich 237—240° (unter Zersetzung) bzw. 185—186° bestätigt werden. Die Ursache der verschiedenen Angaben liegt außer in der ungenügenden Reinheit auch in der Zersetzlichkeit der 3,5-Dioxy-benzoesäure.

<sup>4</sup> Liebigs Ann. Chem. 159 (1871) 217; G. D. GRAVES und R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. 45 (1923) 2439.

<sup>5</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 35 (1902) 2305.

<sup>6</sup> Mh. Chem. 50 (1928) 216.

<sup>7</sup> K. HOPFGARTNER, Mh. Chem. 14 (1893) 685.

<sup>8</sup> C. SCHÖPF, K. HEUCK und R. DUNTZE, Liebigs Ann. Chem. 491 (1931) 220; A. ECKERT und F. SEIDEL, J. prakt. Chem. 102 (1921) 340; Y. ASAHINA und F. FUJIKAWA, Ber. dtsh. chem. Ges. 67 (1934) 163.

<sup>9</sup> G. KOLLER und A. KLEIN, Mh. Chem. 64 (1934) 85; C. BÖTTINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 8 (1875) 374; C. BÜLOW und G. RIESS, Ber. dtsh. chem. Ges. 35 (1902) 3901; M. S. SHAH und G. T. BHATT, J. chem. Soc. London 1933, S. 1373.

<sup>10</sup> D. MRAZEK, Mh. Chem. 38 (1917) 216.

<sup>11</sup> J. HERZIG und S. EPSTEIN, Mh. Chem. 29 (1908) 661.

<sup>12</sup> F. TIEMANN und F. STRENG, Ber. dtsh. chem. Ges. 14 (1881) 2004 H. MEYER, Mh. Chem. 8 (1887) 429; M. S. SHAH und G. T. BHATT, J. chem. Soc. London 1933, S. 1373.

<sup>13</sup> Y. ASAHINA und Y. TANASE, Ber. dtsh. chem. Ges. 66 (1933) 700; C. BÜLOW und G. RIESS, Ber. dtsh. chem. Ges. 35 (1902) 3901; A. H. SALWAY, J. chem. Soc. London 99 (1911) 1320; O. RICHTER, Chem. Zbl. I (1907) 1742.

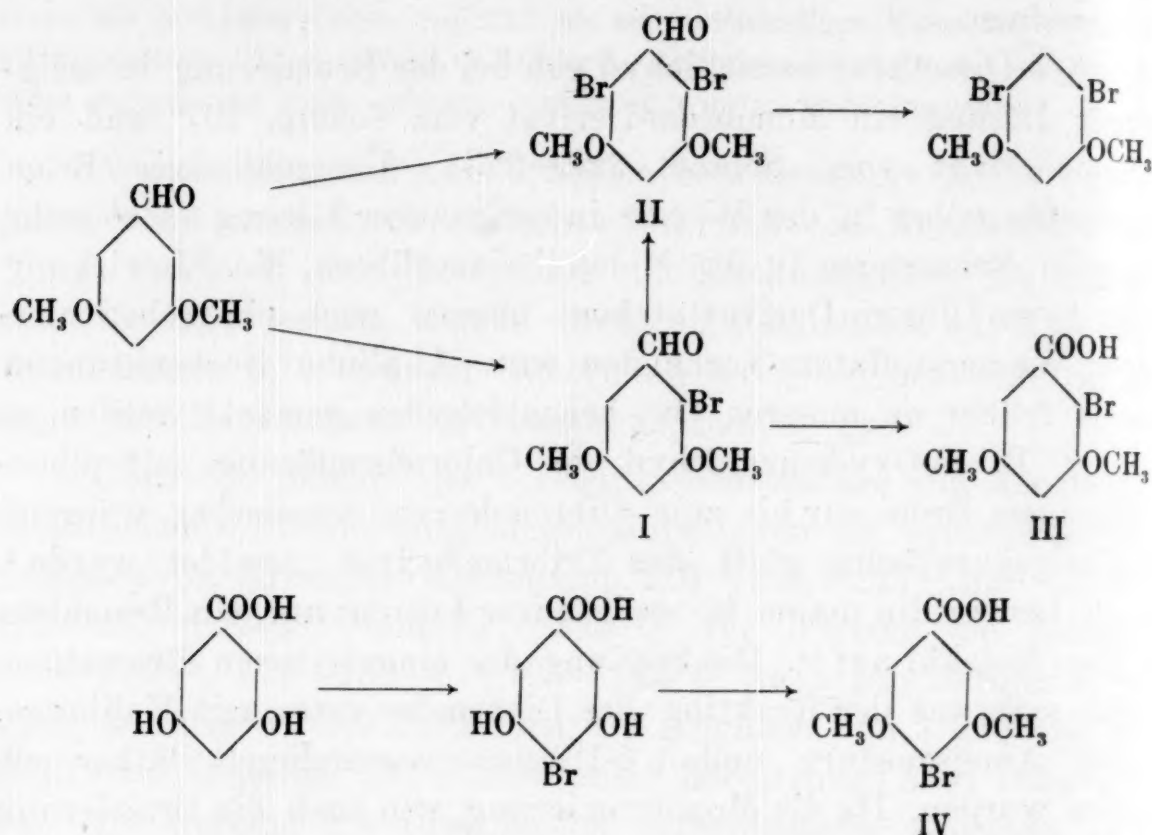


Die von F. MAUTHNER<sup>3</sup> mit alkoholischer Lauge ohne quantitative Angaben durchgeführte Disproportionierung des 3,5-Dimethoxy-benzaldehydes wurde mit 50%iger Kalilauge wiederholt und ergab 88% der Theorie an Alkohol und 88% der Theorie an Carbonsäure.

3,5-Dimethoxy-benzaldehyd gab bei der Bromierung in essigsaurer Lösung ein Monobrom-Derivat vom Schmp. 107° und ein Dibromderivat vom Schmp. 222—223°. Überschüssiges Brom vermochte selbst in der Wärme in essigsaurer Lösung nicht mehr als zwei Bromatome in das Molekül einzuführen, die Einwirkung blieb beim Dibrom-Derivat stehen, obwohl noch ein substituierbares Wasserstoffatom vorhanden war. Ähnliche Beobachtungen waren früher an anderen Oxy-benzaldehyden gemacht worden, so war z. B. m-Oxy-benzaldehyd in Chloroformlösung mit überschüssigem Brom nur bis zum Dibromderivat bromierbar, während in Essigsäurelösung glatt das Tribromderivat gebildet wurde<sup>1</sup>. Auch Isovanillin nahm in essigsaurer Lösung nur ein Bromatom in das Molekül auf<sup>14</sup>. Die Stellung der eingetretenen Bromatome ergab sich aus der Reaktion des Dibromderivates mit Kalilauge, wobei Ameisensäure und 4,6-Dibrom-resorcindimethyläther erhalten wurden. Da die Monobromierung, wie auch die Bromierung des Monoderivates zum Diderivat mit guten Ausbeuten vor sich ging, folgte daraus, daß die Bromatome nur in die beiden Orthostellungen zur Formylgruppe eingetreten waren. Die Bromderivate besitzen also die Konstitution eines 2-Brom-3,5-dimethoxy-benzaldehyds (I) und eines 2,6-Dibrom-3,5-dimethoxy-benzaldehyds (II). (Formel siehe umstehend.) Ersterer ging sowohl bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, als auch bei der Behandlung mit Kalilauge in 2-Brom-3,5-dimethoxy-benzoesäure vom Schmp. 202—203° (korr.) (III) über, bei letzterer Reaktion wurde auch der entstandene 2-Brom-3,5-dimethoxy-benzylalkohol vom Schmp. 96° abgetrennt. Bemerkenswert ist die geringe Reaktionsgeschwindigkeit; nach einstündigem Rühren mit 50%iger Kalilauge auf dem kochenden Wasserbade wurde fast der gesamte Aldehyd unverbraucht zurückgehalten, nach dreistündigem Rühren war etwa die Hälfte umgesetzt und erst nach 8 Stunden war vollständiger Umsatz zu verzeichnen. 3,5-Dimethoxy-benzaldehyd selbst war nach 1/2 Stunde vollständig in Reaktion getreten. Die Ursache dieser Hemmung war in der Gegenwart des benachbarten Bromatoms zu suchen,

<sup>14</sup> Unveröffentlichter Versuch.

denn ähnliche Beobachtungen wurden schon früher bei der Disproportionierung von 6-Brom-3-oxy-benzaldehyd<sup>15</sup>, 2-Brom-isovanillin<sup>1</sup> und 2,6-Dibrom-benzaldehyd<sup>2</sup> gemacht.



2, 6-Dibrom-3, 5-dimethoxy-benzoesäure vom Schmp. 256° (korr.) wurde nur durch Oxydation des Aldehyds mit Permanganat erhalten, da ja bei der Reaktion mit Kalilauge wegen der beiderseitigen Orthosubstitution, wie schon eingangs erwähnt, die Aldehydgruppe abgespalten wurde. Von Monobromderivaten der 3, 5-Dioxy-benzoesäure bzw. deren Dimethyläther war bisher nur eine 4-Brom-3, 5-dioxy-benzoesäure vom Schmp. 253°<sup>16</sup> erhalten worden, deren Konstitution sich aus der Nitrierbarkeit zu einer Dinitro-brom- $\alpha$ -resorcylsäure, die beim Kochen mit Wasser 2-Brom-4, 6-dinitro-resorcin bildet, folgt. Damit in Übereinstimmung stand unsere Beobachtung, daß die durch Methylierung der 4-Brom-3, 5-dioxy-benzoesäure entstandene 4-Brom-3, 5-dimethoxy-benzoesäure vom Schmp. 251° (korr.) (IV) verschieden war von der von uns durch Disproportionierung bzw. Oxydation mit Permanganat erhaltenen 2-Brom-3, 5-dimethoxy-benzoesäure vom Schmp.

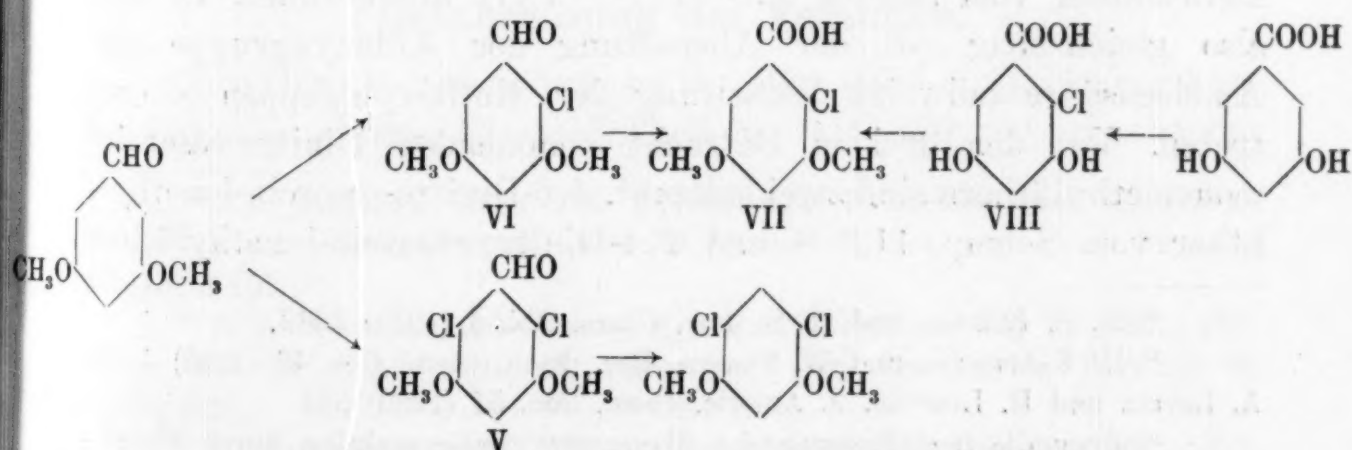
<sup>15</sup> G. LOCK, Ber. dtsh. chem. Ges. 62 (1929) 1177.

<sup>16</sup> L. BARTH und K. SENHOFER, Liebigs Ann. Chem. 164 (1872) 115; F. HEMMELMAYR, Mh. Chem. 33 (1912) 989; 34 (1913) 379.



202—203° (korr.) (III), da nur zwei Monobromderivate der 3,5-Dimethoxy-benzoesäure zu erwarten waren.

Bei der Chlorierung des 3,5-Dimethoxy-benzaldehydes zu Monoderivaten gelang es nur sehr schwierig und in geringem Maße, reines Monochlorderivat neben etwas Dichlorderivat zu isolieren, leichter gelang die Chlorierung mit 2 Molen Chlor. Die Versuche zur Darstellung eines Trichlorderivates hatten keinen Erfolg. Die Konstitution des Dichlorderivates ergab sich wieder aus der Überführbarkeit in 4,6-Dichlor-resorcin-dimethyläther mittels Kalilauge als die eines 2,6-Dichlor-3,5-dimethoxy-benzaldehydes (V). Monochlor-3,5-dimethoxy-benzaldehyd war glatt zum 2,6-Dichlorderivat chlorierbar, daher kommt ihm die Konstitution eines 2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzaldehydes (VI) zu. Die Oxydation dieses Monochlorderivates gab eine 2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzoesäure vom Schmp. 181—182° (VII), welche wahrscheinlich mit der von A. H. SALVAY<sup>17</sup> als 2- oder 4-Chlor-3,5-dimethoxy-benzoesäure bezeichneten und durch Oxydation eines 2- oder 4-Chlor-3,5-dimethoxy-phenyl-aethylamins erhaltenen Carbonsäure identisch war, da auch diese den Schmp. 181—182° zeigte. Auch die Disproportionierung gab neben 2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzylalkohol 2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzoesäure (VII). Die Disproportionierung des 2-Chlorderivates verlief viel rascher als die des 2-Bromderivates, nach einstündiger Dauer waren etwa 20 %, nach dreistündiger Dauer vollständiger Umsatz zu beobachten. Das stimmte mit früheren qualitativen Angaben über die geringere Hemmung durch Chloratome gegenüber Bromatomen bei der Einwirkung von Kalilauge auf Halogen-benzaldehyde überein<sup>2</sup>.

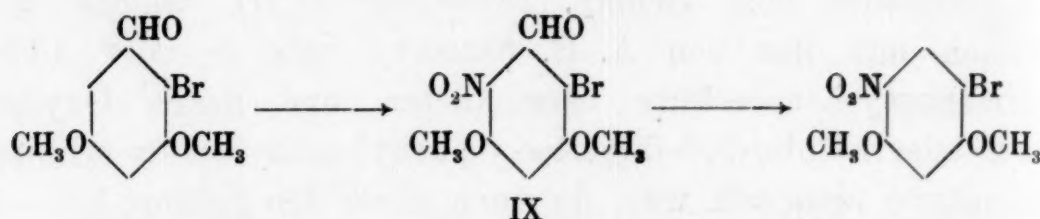


Durch Einwirkung von Sulfurylchlorid in ätherischer Lösung auf 3,5-Dioxy-benzoesäure wurde 2-Chlor-3,5-dioxy-benzoe-

<sup>17</sup> J. chem. Soc. London 99 (1911) 1323.

säure vom Schmp. 249° (korr.) (VIII) erhalten, denn durch Methylierung mit Dimethylsulfat wurde obengenannte 2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzoesäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 181—182° (VII) erhalten.

Die Einführung einer Nitrogruppe in 2-Brom-3,5-dimethoxybenzaldehyd konnte zu einem 4- oder 6-Nitro-2-brom-3,5-dimethoxybenzaldehyd (IX) führen. Nitro-2-brom-3,5-dimethoxybenzaldehyd gab schon beim Kochen mit 10%iger Kalilauge unter Abspaltung von Ameisensäure 4-Brom-6-nitro-resorcindimethyläther vom Schmp. 140°<sup>18</sup>, während im Falle von Parasubstitution der Nitrogruppe 4-Brom-2-nitro-resorcindimethyläther vom Schmp. 61°<sup>19</sup> hätte entstehen müssen. Eine andere Reaktion auf ortho-ständige Nitro- und Formylgruppen mit Aceton und Natronlauge gab nur eine undeutliche Indigofärbung<sup>20</sup>.



Die Nitrierung von 3,5-Dimethoxybenzaldehyd führte verhältnismäßig leicht zu einem Dinitroderivat, während unter gelinderen Bedingungen kein Mononitroderivat zu erhalten war, es wurden unter den verschiedensten Bedingungen immer nur Dinitroderivat oder harzige Stoffe erhalten. Auch Trinitrierung gelang nicht. Durch Kochen mit 5%iger Kalilauge wurde dieser Dinitro-3,5-dimethoxybenzaldehyd (X) in Dinitro-resorcin-monomethyläther vom Schmp. 110—111°<sup>21</sup> (XI) übergeführt, es war also gleichzeitig mit der Abspaltung der Aldehydgruppe als Ameisensäure teilweise Verseifung der Methoxylgruppen eingetreten. Von den drei in Betracht kommenden Dinitro-resorcin-monomethyläthern sind zwei bekannt. 4,6-Dinitro-resorcin-l-methyläther vom Schmp. 113°<sup>21</sup> und 2,4-Dinitro-resorcin-l-methyläther

<sup>18</sup> M. S. IYENGAR und H. S. JOIS, Chem. Zbl. I (1931) 2869.

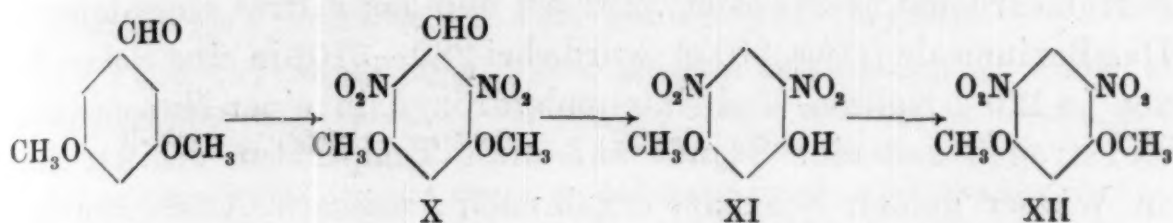
<sup>19</sup> H. KAUFFMANN und W. FRANCK, Ber. dtsh. chem. Ges. 40 (1908) 4002; A. LEVINE und H. LINFORD, J. Americ. chem. Soc. 51 (1929) 524.

<sup>20</sup> Über die Beeinflussung der BAYERSchen Indigoreaktion durch Substituenten vgl. L. E. HINKEL, E. ARYLING und W. H. MORGAN, J. chem. Soc. London 1932, S. 985.

<sup>21</sup> R. MELDOLA und J. V. EYRE, Proceedings of the Chem. Soc. 17 (1901) 131; Chem. Zbl. II (1901) 96; J. J. BLANKSMA, Rec. trav. chim. Pays-Bas. 23 (1904) 122; W. BORSCHKE, Ber. dtsh. chem. Ges. 50 (1918) 1351.



vom Schmp. 108°<sup>22</sup>. Unser Reaktionsprodukt zeigte mit ersterem, durch Nitrieren von Resorcin-monomethyläther erhaltenem Körper keine Schmp.-Depression. Weiters wurde es durch Methylierung in 4,6-Dinitro-resorcin-dimethyläther vom Schmp. und Misch-Schmp. 157°<sup>23</sup> (XII) übergeführt, woraus sich die 2,6-Stellung der Nitrogruppen im Dinitro-3,5-dimethoxy-benzaldehyd ergab, da im Falle von 2,4-Stellung der Nitrogruppen 2,4-Dinitro-resorcin-dimethyl-



äther vom Schmp. 73°<sup>24</sup> hätte entstehen müssen. Erwähnenswert ist noch, daß die Anwesenheit zweier orthoständiger Nitrogruppen die Abspaltung der Aldehydgruppe als Ameisensäure noch mehr erleichtert als die von orthoständigen Bromatom und Nitrogruppe bei 2,6-Brom-nitro-3,5-dimethoxy-benzaldehyd, es genügt kurzes Aufkochen mit 5%iger Kalilauge, um völlige Lösung als Kalisalz des Dinitro-resorcin-monomethyläthers hervorzurufen, während, wie schon erwähnt wurde, bei den 2,6-Dihalogen-Derivaten mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade mit 50%iger Kalilauge nötig ist.

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, daß bei allen direkten Einführungen von Chloratomen, Bromatomen und Nitrogruppen immer nur die Nachbarstellungen zur Formylgruppe substituiert wurden, Parasubstitution bezüglich der Formylgruppe konnte in keinem Falle nachgewiesen werden.

### Beschreibung der Versuche.

3,5-Dioxy-benzoesäure<sup>25</sup>: 40 g (0.33 Mol) Benzoessäure wurden in einem Glasschliffkolben mit 100 cm<sup>3</sup> rauchender

<sup>22</sup> J. J. BLANKSMA, Chem. Zbl. I (1909) 644; F. REVERDIN und K. WIDMER, Ber. dtsch. chem. Ges. 46 (1914) 4074; H. VERMEULEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 38 (1919) 107.

<sup>23</sup> J. J. BLANKSMA und Mitarb., Rec. trav. chim. Pays-Bas 21 (1902) 288; Chem. Zbl. I (1909) 1809; H. VERMEULEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 31 (1912) 102.

<sup>24</sup> H. KAUFFMANN und W. FRANCK, Ber. dtsch. chem. Ges. 40 (1908) 4003; J. J. BLANKSMA, Chem. Zbl. I (1909) 645; H. VERMEULEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 38 (1919) 107.

<sup>25</sup> Teilweise wurde auch ein technisches Produkt verwendet, welches uns die I. G. Farbenindustrie A. G. liebenswürdigerweise überließ, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Schwefelsäure mit 65 % Anhydridgehalt (Merck) versetzt und im Ölbad 5 Stunden auf 240–250° (im Bade) erhitzt, wobei durch Warmlaufenlassen des Kühlwassers Sorge zu tragen war, daß der Kühler sich nicht verstopfte. Das Sulfuriergemisch wurde offen über Nacht stehen gelassen und dann vorsichtig mit Wasser verdünnt, wobei das honigartige Reaktionsprodukt anfangs erstarrte, später aber in Lösung ging. Die wässrige Lösung wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert, filtriert und das Filtrat eingedampft. Das Bariumsalz (etwa 170 g) wurde bei 280–310° in eine Schmelze von je 120 g Kalium- und Natriumhydroxyd in einer Nickelschale eingetragen und eine Stunde auf diese Temperatur erhitzt. Die in Wasser gelöste Schmelze ergab nach Ansäuern, Ausäthern und Umkristallisieren des Ätherrückstandes aus wenig Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz von Kohle, 32 g 3,5-Dioxy-benzoesäure, das sind 63 % der Theorie.

3,5-Dimethoxy-benzaldehyd wurde nach F. MAUTHNER<sup>3</sup> aus 3,5-Dioxy-benzoesäure über 3,5-Dimethoxy-benzoesäure und 3,5-Dimethoxy-benzoylchlorid hergestellt. Die Ausbeute bei der katalytischen Reduktion des Säurechlorides betrug etwa 70 % der Theorie.

3,5-Dimethoxy-benzylalkohol<sup>3</sup>: 4·2 g (0·025 Mol) 3,5-Dimethoxy-benzaldehyd wurden mit 30 g 50%iger Kalilauge auf dem Wasserbad  $\frac{1}{2}$  Stunde erhitzt, wobei sich eine feste Masse abschied, welche beim Verdünnen mit Wasser zum Teil wieder in Lösung ging. Durch Ausäthern wurden 1·85 g 3,5-Dimethoxy-benzylalkohol, das sind 88 % der Theorie, als helles Öl erhalten, das erst nach längerem Stehen erstarrte und nach Kristallisation aus Essigsäure den Schmp. 47–48° zeigte. Durch Ansäuern der alkalischen Lösung wurden 2 g 3,5-Dimethoxy-benzoesäure vom Schmp. 181° erhalten, das sind 88 % der Theorie.

2-Brom-3,5-dimethoxy-benzaldehyd: 2 g 3,5-Dimethoxy-benzaldehyd wurden in 30 cm<sup>3</sup> Essigsäure gelöst und mit der molekularen Menge Brom (2 g) in 10 g Essigsäure versetzt, wobei fast augenblicklich Entfärbung eintrat. Nach Versetzen mit Wasser und Erwärmen bis zur Lösung fielen beim Erkalten farblose Kristalle, welche aus verdünntem Alkohol oder wässrigem Aceton umkristallisiert wurden. Die Ausbeute betrug 2·1 g, das sind 85 % der Theorie.

2·970 mg Subst.: 2·25 mg AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. Br 32·62.

Gef. „ 32·24.



2-Brom-3,5-dimethoxy-benzaldehyd bildet farblose Kristalle vom Schmp. 107°. Er ist in warmem Benzol, Toluol, Essigsäure, Methanol und Aethanol leicht, in Ligroin weniger und in Wasser schwer löslich.

Aus der Mutterlauge wurden noch 0.25 g eines weniger reinen Stoffes erhalten (Schmp. etwa 92°), welche aber nach Versetzen mit überschüssigem Brom in Essigsäure 0.3 g 2,6-Dibrom-3,5-dimethoxy-benzaldehyd vom Schmp. 222° ergaben.

Phenylhydrazon: 1 g 2-Brom-3,5-dimethoxy-benzaldehyd wurde mit 0.5 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbade 1 Stunde erwärmt, in Alkohol gelöst und heiß mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten erhielt man gelbliche, grießige Würfel, welche durch wiederholte Kristallisation aus Methanol und Aethanol den Schmp. 108° zeigten und mit dem Aldehyd gemischt starke Depression gaben.

6.95 mg Subst.: 0.522 cm<sup>3</sup> N (23.5°, 738 mm). — 9.99 mg Subst.: 0.774 cm<sup>3</sup> N (25°, 744 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. N 8.35.

Gef. „ 8.39, 8.69.

2-Brom-3,5-dimethoxy-benzoesäure: 0.5 g 2-Brom-3,5-dimethoxy-benzaldehyd wurden mit 0.5 g Kaliumpermanganat in 20 cm<sup>3</sup> Wasser 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Entfärbung mit Natriumbisulfit wurden durch Ansäuern 0.46 g Säure erhalten, das sind 85% der Theorie.

8.21 mg Subst.: 5.901 mg AgBr. — 5.227 mg Subst.: 1.93 cm<sup>3</sup> n/100-NaOH.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. Br 30.62, Mol-Gew. 261.

Gef. „ 30.59, „ 271.

2-Brom-3,5-dimethoxy-benzoesäure bildet farblose Kristalle vom Schmp. 202—203° (korr., aus verdünntem Alkohol<sup>26</sup>), die in Alkalien, in Methanol und Aethanol, Aceton und heißem Wasser leicht löslich sind.

Silbersalz: 0.26 g (0.001 Mol) Säure wurden in Ammoniak gelöst, zur Trockene verdampft, wieder in Lösung gebracht und mit Silbernitrat-Lösung versetzt, wobei gelbliche Flocken ausfielen.

1.7 mg Subst.: 4.535 mg AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>BrAg. Ber. Ag 29.4.

Gef. „ 29.17.

<sup>26</sup> Die Schmp.-Bestimmung wurde im auf 200° vorgeheizten Apparat durchgeführt, da bei langsamer Bestimmung niedrigere Schmp., z. B. 199° und darunter, gefunden wurden.

4-Brom-3,5-dimethoxy-benzoesäure: 1·5 g 4-Brom-3,5-dioxy-benzoesäure<sup>16</sup> wurden in 20 cm<sup>3</sup> 5%iger Natronlauge gelöst und mit 3 g Dimethylsulfat unter Schütteln auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde mit weiterer Natronlauge versetzt, gekocht und angesäuert, wobei 1·6 g Brom-dimethoxy-benzoesäure erhalten wurden.

0·1969 g Subst.: 0·3520 g AgJ (Zeisel). — 4·837 mg Subst.: 1·88 cm<sup>3</sup> 0·01-n NaOH.  
 $C_9H_9O_4Br$ . Ber.  $CH_3O$  23·76, Mol-Gew. 261.  
 Gef. „ 23·62, „ 257.

4-Brom-3,5-dimethoxy-benzoesäure bildet derbe Spieße, schmilzt bei 251° (korr., aus verdünntem Aceton und dann aus Methanol) und gibt gemischt mit der 2-Brom-3,5-dimethoxy-benzoesäure starke Schmp.-Erniedrigung (Misch-Schmp. etwa 185°).

2-Brom-3,5-dimethoxy-benzylalkohol: 1 g 2-Brom-3,5-dimethoxy-benzaldehyd wurde mit 40 g 50%iger Kalilauge unter Rühren 8 Stunden auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser und Filtrieren wurden 0·45 g Alkohol erhalten, das sind 90% der Theorie.

8·085 g Subst.: 6·103 mg AgBr.  
 $C_9H_{11}O_3Br$ . Ber. Br 32·39.  
 Gef. „ 32·12.

2-Brom-3,5-dimethoxy-benzylalkohol bildet farblose Kristalle vom Schmp. 96° (aus Methanol und aus Aceton), welche in Methanol, Aethanol, Aceton und Benzol leicht, in Ligroin und besonders in Petroläther schwer löslich sind.

*p*-Nitro-benzoesäure-ester: 0·3 g Alkohol wurden mit 0·23 g *p*-Nitrobenzoylchlorid und 1 cm<sup>3</sup> Pyridin 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Eingießen in verdünnte Schwefelsäure fiel ein bald erstarrendes gelbes Öl, welches in Essigester aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt wurde. Nach Verdampfen des Essigesters wurde aus wässrigem Aceton umkristallisiert, wobei der *p*-Nitro-benzoesäureester des 2-Brom-3,5-dimethoxy-benzylalkohols in schwach gelblichen Würfelchen vom Schmp. 165° erhalten wurde, welche in Methanol, Aethanol und Äther schwer, in Essigester und Aceton leicht löslich waren.

7·665 mg Subst.: 0·236 cm<sup>3</sup> N (24°, 751 mm).  
 $C_{16}H_{14}O_6NBr$ . Ber. N 3·54.  
 Gef. „ 3·5.

Aus der ausgeätherten alkalischen Lösung wurden durch Ansäuern 0·45 g 2-Brom-3,5-dimethoxy-benzoesäure vom Schmp. 202—203° erhalten, das sind 85% der Theorie.



2,6-Dibrom-3,5-dimethoxy-benzaldehyd: a) Aus 3,5-Dimethoxy-benzaldehyd: 0.3 g Aldehyd wurden, wie bei der Monobromierung angegeben, aber mit der doppelten Menge Brom in Eisessig behandelt, wobei 0.5 g 2,6-Dibrom-3,5-dimethoxy-benzaldehyd erhalten wurden, das sind 86 % der Theorie. b) Aus 2-Brom-3,5-dimethoxy-benzaldehyd: 0.62 g Monobromderivat wurden in 20 cm<sup>3</sup> Essigsäure gelöst und mit überschüssigem Brom (1.6 g) in Essigsäure (10 g) bis zur Lösung erwärmt, wobei nach kurzer Zeit Nadeln ausfielen, welche nach Kristallisation aus Alkohol oder Aceton den Schmp. 222—223° (korr.) zeigten und mit dem nach a) erhaltenen Produkt keine Depression gaben. Die Ausbeute betrug 0.75 g, das sind 92 % der Theorie.

0.0964 g Subst.: 0.1116 g AgBr. — 3.402 mg Subst.: 3.918 mg AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 49.33.

Gef. „ 49.26, 49.01.

2,6-Dibrom-3,5-dimethoxy-benzaldehyd bildet gelbliche Nadelchen vom Schmp. 222—223° (korr., unter Dunkelfärbung), welche in Alkohol und Essigsäure schwerer löslich sind als das Monoderivat.

*Phenylhydrazon*: Bei der wie früher durchgeführten Darstellung wurden aus 1 g Aldehyd 1.2 g 2,6-Dibrom-3,5-dimethoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon in Form gelblicher Nadeln vom Schmp. 158° (korr.) erhalten, das sind 94 % der Theorie.

13.115 mg Subst.: 0.794 cm<sup>3</sup> N (750 mm, 24°). — 8.735 mg Subst.: 5.1 cm<sup>3</sup> N (23°, 753 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. N 6.76.

Gef. „ 6.86, 6.67.

2,6-Dibrom-3,5-dimethoxy-benzoesäure: 0.32 g (0.001 Mol) Aldehyd wurden wie früher oxydiert, wobei durch Filtration 0.15 g Ausgangsprodukt zurückerhalten wurden. Die Ausbeute an Carbonsäure betrug 0.1 g, das sind 56 % der Theorie. Auch bei Anwendung eines Überschusses an Oxydationsmittel blieb die Oxydation unvollkommen.

2.603 mg Subst.: 2.890 mg AgBr. — 4.053 mg Subst.: 1.166 cm<sup>3</sup> n/100-NaOH.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 47.00, Mol-Gew. 340.

Gef. „ 47.25, „ 347.

2,6-Dibrom-3,5-dimethoxy-benzoesäure bildet farblose Kristalle vom Schmp. 256° (korr., aus Alkohol), wobei Dunkelfärbung eintritt (Apparat muß auf 250° vorgeheizt werden). Sie färben sich nach einigem Stehen an der Luft rosa und sind

in Alkohol, Äther, Aceton, Essigsäure und heißem Wasser schwerer löslich als die 2-Brom-3,5-dimethoxy-benzoesäure.

*Silbersalz*: Das wie früher hergestellte Silbersalz kristallisiert beim Versetzen des Ammonsalzes mit Silbernitrat-Lösung in feinen, farblosen Nadelchen.

9'473 mg Subst.: 3'003 mg AgCl.

$C_9H_7O_4Br_2Ag$ . Ber. Ag 24'14.

Gef. „ 23'86.

*Eliminierung* der Aldehydgruppe aus dem 2,6-Dibrom-3,5-dimethoxy-benzaldehyd: 1 g Aldehyd wurde mit 40 g 50 % iger Kalilauge unter Rühren zehn Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Verdünnen, Filtrieren und Umkristallisieren des Rückstandes aus Alkohol wurden 0'8 g 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläther vom Schmp. und Misch-Schmp.<sup>27</sup> 140—141° erhalten, das sind 88 % der Theorie.

0'1166 g Subst.: 0'1472 g AgBr.

$C_8H_6O_3Br_2$ . Ber. Br 54'00.

Gef. „ 53'72.

Das Filtrat wurde mit Phosphorsäure angesäuert, mit Wasserdampf die Ameisensäure übergetrieben und als Kalomel bestimmt. Es wurden 1'351 g Kalomel erhalten, entsprechend 0'132 g Ameisensäure, das sind 93 % der Theorie.

2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzaldehyd: 5 g 3,5-Dimethoxy-benzaldehyd wurden in 15 cm<sup>3</sup> Essigsäure gelöst und unter schwacher Kühlung mit durch Kohlendioxyd verdünntem Chlorgas (aus 1'9 g Kalium-permanganat) chloriert. Die ausgefallene, unscharf schmelzende Kristallmasse wurde mit Alkohol ausgekocht, wobei 2,6-Dichlor-3,5-dimethoxy-benzaldehyd (0'5 g aus Aceton) ungelöst blieb. Die heiße alkoholische Lösung wurde mit Wasser versetzt, abgekühlt und die Fällung nochmals aus Methanol kristallisiert, wobei 1'6 g 2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzaldehyd erhalten wurden.

5'32 mg Subst.: 3'8 mg AgCl. — 6'89 mg Subst.: 4'986 mg AgCl.

$C_9H_7O_3Cl$ . Ber. Cl 17'73.

Gef. „ 17'65, 17'9.

2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzaldehyd bildet weißlichgraue Kristalle vom Schmp. 119'5°, welche in Aceton, Alkohol und Essigsäure leicht löslich sind.

<sup>27</sup> F. TIEMANN und A. PARRISIUS, Ber. deutsch. chem. Ges. 13 (1880) 2365; M. HÖNIG, Ber. deutsch. chem. Ges. 11 (1878) 1041.



Aus den Mutterlaugen der Chlorierung, welche durch Kristallisation nicht gereinigt werden konnten, wurde durch weitere Chlorierung 2,6-Dichlor-3,5-dimethoxy-benzaldehyd gewonnen.

*Semicarbazon*: 0.4 g Aldehyd (0.002 Mol), 0.3 g Semicarbacid-hydrochlorid und 0.2 g Soda in wenig Wasser wurden mit Alkohol gekocht. Nach Versetzen mit Wasser wurde das Semicarbazon vom Schmp. 218° (korr., aus Alkohol-Benzol-Gemisch) in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Es ist in Benzol schwer und in Aethanol leicht löslich.

5.613 mg Subst.: 0.814 cm<sup>3</sup> N (23°, 739 mm). — 8.435 mg Subst.: 1.256 cm<sup>3</sup> N (24°, 750 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl. Ber. N 16.31.

Gef. „ 16.27, 16.89.

*2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzoesäure*: Die Oxydation des 2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzaldehydes wurde wie bei den Bromderivaten mit Kalium-permanganat durchgeführt.

1.78 mg Subst.: 0.845 cm<sup>3</sup> n/100-NaOH.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>Cl. Ber. Mol-Gew. 216.5.

Gef. „ 210.7.

*2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzoesäure* bildet farblose Nadeln vom Schmp. 181—182° (korr., aus Alkohol), welche, mit 3,5-Dimethoxy-benzoesäure vom Schmp. 181° gemischt, Depression zeigen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Wasser.

*2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzylalkohol*: 1 g 2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzaldehyd wurde wie früher 3 Stunden mit 50%iger Kalilauge erhitzt, wobei 0.45 g Alkohol erhalten wurden, das sind 90% der Theorie.

4.21 mg Subst.: 3.015 mg AgCl. — 5.495 mg Subst.: 3.817 mg AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. Cl 17.52.

Gef. „ 17.71, 17.18.

*2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzylalkohol* bildet schwach rosa verfärbte Blättchen vom Schmp. 127° (aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle).

Die alkalischen Filtrate gaben beim Ansäuern 0.47 g 2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzoesäure vom Schmp. 181—182°, das sind 87% der Theorie.

*2,6-Dichlor-3,5-dimethoxy-benzaldehyd*: a) Aus 3,5-Dimethoxy-benzaldehyd: 2 g 3,5-Dimethoxy-benzaldehyd wurden in 20 cm<sup>3</sup> Essigsäure gelöst und bei Raumtemperatur ein rascher Chlorstrom eingeleitet, wobei sich die Lösung erwärmte und ein Brei von Chlorierungsprodukten entstand, welche filtriert

und aus Alkohol umkristallisiert wurden. Die Ausbeute betrug 70 % der Theorie. b) Aus 2-Chlor-3,5-dimethoxy-benzaldehyd: 0.5 g Monochlorderivat wurden auf analoge Weise zum Dichlorderivat chloriert, wobei 85 % der Theorie an letzterem erhalten wurden.

5.82 mg Subst.: 7.185 mg AgCl. — 4.07 mg Subst.: 4.96 mg AgCl.

$C_9H_8O_3Cl_2$ . Ber. Cl 30.21.

Gef. „ 30.55, 30.15.

2,6-Dichlor-3,5-dimethoxy-benzaldehyd bildet feine farblose Nadeln vom Schmp. 180—181° (korr.), welche ähnliche Löslicheitseigenschaften wie das Dibromderivat besitzen.

*Semicarbazon*: Aus 0.3 g Aldehyd wurden wie früher 0.35 g in heißem Alkohol und Aceton leicht lösliche, farblose Kristalle vom Schmp. 272° (unkorr., unter Zersetzung) erhalten.

8.389 mg Subst.: 1.07 cm<sup>3</sup> N (21°, 751 mm). — 4.24 mg Subst.: 0.548 cm<sup>3</sup> N (27°, 750 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N_3Cl_2$ . Ber. N 14.39.

Gef. „ 14.63, 14.51.

2,6-Dichlor-3,5-dimethoxy-benzoesäure: 0.4 g Dichlorderivat wurden mit einer Lösung von 0.4 g Kaliumpermanganat in 20 cm<sup>3</sup> Wasser auf dem Wasserbad vier Stunden erhitzt. Es wurden 0.4 g Säure erhalten, das sind 93 % der Theorie.

4.813 mg Subst.: 5.44 mg AgCl. — 3.304 mg Subst.: 1.31 cm<sup>3</sup> 0.01 n-NaOH. — 8.87 mg Subst.: 3.651 cm<sup>3</sup> 0.01 n-NaOH.

$C_9H_8O_4Cl_2$ . Ber. Cl 28.29, Mol-Gew. 251.

Gef. „ 27.96, „ 252, 243.

2,6-Dichlor-3,5-dimethoxy-benzoesäure bildet farblose Kristalle vom Schmp. 209° (korr., aus verdünntem Aceton), welche in heißem Wasser und Alkohol leichter löslich sind als das entsprechende Dibromderivat.

*Eliminierung* der Aldehydgruppe: 0.5 g 2,6-Dichlor-3,5-dimethoxy-benzaldehyd wurden wie früher mit 50 % iger Kalilauge 3 Stunden auf dem Wasserbade gerührt, verdünnt und filtriert, wobei 0.4 g 4,6-Dichlor-resorcin-dimethyläther vom Schmp. 118.5° erhalten wurden, das sind 91 % der Theorie. Ein Misch-Schmp. mit einem durch Chlorierung von Resorcin-dimethyläther hergestellten Präparat<sup>28</sup> ergab keine Erniedrigung.

0.1215 g Subst.: 0.1672 g AgCl.

$C_8H_8O_2Cl_2$ . Ber. Cl 34.26.

Gef. „ 34.04.

<sup>28</sup> K. v. AUWERS und P. POHL, Liebigs Ann. Chem. 405 (1914) 279.



Die Ameisensäure-Bestimmung ergab 0.85 g Kalomel, entsprechend 0.083 g Ameisensäure, das sind 85 % der Theorie.

2-Chlor-3, 5-dioxy-benzoesäure: 0.8 g 3, 5-Dioxy-benzoesäure wurden in 40 cm<sup>3</sup> absolutem Äther gelöst und mit 0.7 g Sulfurylchlorid versetzt. Nach halbstündigem Stehen wurde der Äther verdampft und der Rückstand (0.85 g) wiederholt aus Wasser umkristallisiert.

4.29 mg Sbst.: 3.25 mg AgCl. — 3.553 mg Sbst.: 1.945 cm<sup>3</sup> 0.01 n-NaOH. —  
3.804 mg Sbst.: 2.214 cm<sup>3</sup> 0.01 n-NaOH.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>Cl. Ber. Cl 18.81, Mol-Gew. 188.5.

Gef. „ 18.74, „ 183, 172.

2-Chlor-3, 5-dioxy-benzoesäure bildet farblose Kristalle vom Schmp. 249° (korr., aus Wasser), welche in Wasser, Alkohol, Äther und Essigsäure leicht, in Benzol und Ligroin schwer löslich sind. Durch Schütteln der alkalischen Lösung auf dem Wasserbade mit Dimethylsulfat und folgendem Ansäuern werden 83 % der Theorie an 2-Chlor-3, 5-dimethoxy-benzoesäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 181—182° (korr., aus verdünntem Alkohol) erhalten.

2-Brom-6-nitro-3, 5-dimethoxy-benzaldehyd: 2 g 2-Brom-3, 5-dimethoxy-benzaldehyd wurden in 40 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (d=1.4) verteilt und so lange unter Kühlung mit Salpetersäure (d=1.5) versetzt, bis Lösung eingetreten war, wozu etwa 30—40 cm<sup>3</sup> benötigt wurden. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und die Fällung aus Essigsäure kristallisiert. Die Ausbeute betrug etwa 52 % der Theorie.

6.9 mg Sbst.: 0.299 cm<sup>3</sup> N (26°, 750 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>NBr. Ber. N 4.83.

Gef. „ 4.88.

2-Brom-6-nitro-3, 5-dimethoxy-benzaldehyd schmilzt bei 212 bis 213° (korr., aus Alkohol). Er ist in Alkohol, Essigsäure und Aceton schwerer löslich als 2-Brom-3, 5-dimethoxy-benzaldehyd. Mit Aceton und Natronlauge gibt er eine undeutliche, grünliche Färbung.

*Phenylhydrazon*: Das wie früher hergestellte Phenylhydrazon zeigt den Schmp. 153° (korr., aus Aceton und Methanol).

4.38 mg Sbst.: 0.424 cm<sup>3</sup> N (24°, 744 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Br. Ber. N 11.06.

Gef. „ 10.9.

**2-Brom-6-nitro-3,5-dimethoxy-benzoesäure:** Die Oxydation des Aldehydes mit Permanganat ergab nach Kristallisation aus verdünntem Alkohol die Carbonsäure vom Schmp.  $232^{\circ}$  (korr., unter Zersetzung), welche in heißem Wasser, Aethanol, Methanol und Aceton leicht löslich war.

4'985 mg Sbst.: 1'479  $\text{cm}^3$  0'01 n-NaOH.

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6\text{NBr}$ . Ber. Mol-Gew. 306.

Gef. „ 337.

**Eliminierung der Aldehydgruppe:** 0'4 g 2-Brom-6-nitro-3,5-dimethoxy-benzaldehyd wurden mit 10%iger Kalilauge am Rückflußkühler gekocht. Durch Filtrieren wurden 0'2 g 4-Brom-6-nitro-resorcin-dimethyläther vom Schmp. und Misch-Schmp.  $140^{\circ}$  (korr., aus verdünntem Methanol)<sup>18, 29</sup> erhalten.

8'565 mg Sbst.: 0'406  $\text{cm}^3$  N ( $23^{\circ}$ , 741 mm).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{NBr}$ . Ber. N 5'34.

Gef. „ 5'33.

Im Filtrat wurde wie früher 0'0538 g Ameisensäure nachgewiesen, das sind 85% der Theorie.

**2,6-Dinitro-3,5-dimethoxy-benzaldehyd:** 3 g 3,5-Dimethoxy-benzaldehyd wurden bei  $-5^{\circ}$  in 30  $\text{cm}^3$  Salpetersäure ( $d=1\cdot5$ ) in kleinen Teilen unter heftigem Schütteln eingetragen. Durch Eingießen in Wasser wurden gelbliche Flocken (2'45 g) erhalten, die aus Essigsäure umkristallisiert wurden.

5'54 mg Sbst.: 0'539  $\text{cm}^3$  N ( $20^{\circ}$ , 741 mm). — 4'881 mg Sbst.: 0'485  $\text{cm}^3$  N ( $28^{\circ}$ , 750 mm).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_7\text{N}_2$ . Ber. N 10'94.

Gef. „ 11'08, 11'11.

2,6-Dinitro-3,5-dimethoxy-benzaldehyd bildet gelbliche, sich bald grünlich verfärbende Kristalle vom Schmp.  $228^{\circ}$  (korr.), welche in Alkohol wenig, in heißer Essigsäure und heißem Aceton leicht löslich sind.

**Phenylhydrazon:** Das wie früher in alkoholischer Lösung hergestellte Phenylhydrazon zeigt nach Kristallisation aus Methanol den Schmp.  $211^{\circ}$  (korr., unter Zersetzung) und kristallisiert in dunkelorange-farbenen Blättchen, welche in warmem Benzol, Alkohol und Aceton leicht löslich sind.

5'722 mg Sbst.: 0'814  $\text{cm}^3$  N ( $27^{\circ}$ , 751 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$ . Ber. N 16'19.

Gef. „ 15'99.

<sup>29</sup> N. M. CULLINANE und D. PHILPOTT, J. chem. Soc. London 1929, S. 1761. — RAO, SKRIKANTIA und IYENGAR, J. chem. Soc. London 127 (1925) 556.



2,6-Dinitro-3,5-dimethoxy-benzoesäure: Die wie früher hergestellte, gelblich gefärbte Carbonsäure zeigt nach Kristallisation aus Alkohol und Aceton den Schmp. 232—233° (korr., unter Zersetzung). Sie ist leicht löslich in heißem Benzol, Alkohol und Aceton, unlöslich in kaltem und wenig löslich in heißem Wasser.

6.12 mg Sbst.: 0.549 cm<sup>3</sup> N (24°, 757 mm). — 5.14 mg Sbst.: 1.86 cm<sup>3</sup> 0.01 n-NaOH.  
— 5.723 mg Sbst.: 2.07 cm<sup>3</sup> 0.01 n-NaOH.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 10.3, Mol-Gew. 272.

Gef. „ 10.27, „ 275, 276.

*Eliminierung der Aldehydgruppe:* 0.5 g 2,6-Dinitro-3,5-dimethoxy-benzaldehyd wurden mit 40 cm<sup>3</sup> 5%iger Kalilauge am Rückflußkühler gekocht, bis vollständige Lösung eingetreten war. Beim Erkalten fiel aus der roten Lösung ein gelbes Kaliumsalz aus, welches durch Verdünnen mit Wasser in Lösung gebracht wurde. Durch Ansäuern mit Phosphorsäure wurden 0.37 g 4,6-Dinitro-resorcin-monomethyläther vom Schmp. und Misch-Schmp.<sup>21</sup> 110—111° (aus verdünntem Alkohol) erhalten, das sind 88% der Theorie.

7.588 mg Sbst.: 0.885 cm<sup>3</sup> N (23°, 737 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 13.08.

Gef. „ 13.04.

Die Bestimmung der Ameisensäure ergab 0.839 g Kalomel, entsprechend 0.082 g Ameisensäure, das sind 91% der Theorie.

*Methylierung des 4,6-Dinitro-resorcin-monomethyläthers:* 0.3 g des Eliminierungsproduktes wurden mit der äquivalenten Menge Kalilauge zur Trockene verdampft und das gelbe Kalisalz mit 0.6 g Dimethylsulfat 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Entfärbung eintrat. Durch Evakuieren und Waschen mit warmer Bicarbonatlösung wurde überschüssiges Dimethylsulfat entfernt und der Rückstand (Schmp. 153—156°) aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, wobei 0.05 g 4,6-Dinitro-resorcin-dimethyläther vom Schmp. 157°<sup>30</sup> erhalten wurden.

8.834 mg Sbst.: 0.965 cm<sup>3</sup> N (22°, 742 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 12.29.

Gef. „ 12.34.

<sup>30</sup> R. MELDOLA und J. V. EYRE, Proceedings chem. Soc. 17 (1901) 131; Chem. Zbl. II (1901) 96; J. J. BLANKSMA, Chem. Zbl. I (1909) 1809; MEERUM TERWOGT, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 21 (1902) 288.

# Dreißig Jahre Chromatographie

Von

L. ZECHMEISTER und L. v. CHOLNOKY

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 28. 3. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 23. 4. 1936)

## I.

Überblickt man die Geschichte der organischen Chemie, so wird ersichtlich, wie oft eine gewaltige Steigerung der Arbeitsmöglichkeiten von physikalischer Seite ausgegangen ist. Während aber z. B. die spektroskopische, die polarimetrische, die refraktometrische Methode bei dem Studium der Kohlenstoffverbindungen bereits allgemein ausgenützt wird, errang eine besondere Ausführungsform der Adsorptionsanalyse erst vor kurzem die Anerkennung weiterer Kreise.

Gelegentlich der Untersuchung von *Blattgrünauszügen* hat der verdienstvolle russische Botaniker M. TSWETT ein originelles und, wie es sich viel später erwies, überraschend vielseitig anwendbares Verfahren ersonnen, zum Nachweis sowie zur Trennung von Farbstoffen. Gerade vor 30 Jahren bezeichnete er diese Versuchstechnik als „*Chromatographische Adsorptionsmethode*“, kurz „*Chromatographie*“<sup>1</sup>.

Schüttelt man die gemeinsame Lösung von mehreren stark gefärbten Verbindungen mit einem geeigneten Adsorbens, so findet, je nach den Mengenverhältnissen und den Adsorptionskoeffizienten, eine Verteilung zwischen den beiden Phasen statt. Günstige Bedingungen vorausgesetzt, werden die einzelnen Farbstoffe mehr oder weniger tief in das Adsorptionsmittel eindringen und sich dort anreichern. Das Adsorbat ist dann ein Gemisch, zu dessen Zerlegung kein einfacher Weg zur Verfügung steht. Ganz anders, nämlich viel günstiger, liegen jedoch die Verhältnisse, falls die Durchströmung des Adsorbens nur in *einer* definierten Richtung erfolgt.

In seiner grundlegenden Versuchsreihe goß TSWETT<sup>2</sup> den petrolätherischen Blattauszug auf eine, in ein vertikal gestelltes Glasrohr eingestampfte Säule von pulverförmigem Calciumcarbonat und stellte fest, daß der scheinbar homogene Pigmentinhalt der

<sup>1</sup> Ber. dtsh. botan. Ges. 24 (1906) 234.

<sup>2</sup> Siehe das Zitat am Ende dieses Aufsatzes.



durchsickernden Lösung sich alsbald zerlegt: im oberen Säulenteil erschien eine gelbe Scheibe, knapp darunter sah man zwei grüngefärbte Zonen, während drei andere, gelbe Komponenten noch weiter nach unten vorgedrungen sind und erst in den tiefer liegenden Bezirken des Carbonats hängen blieben. Noch viel schöner wird das „Chromatogramm“, wenn man beträchtliche Mengen des reinen Lösungsmittels nachgießt. So wird nämlich das Bild „entwickelt“ und die weißen Zwischenräume verbreitern sich, indem die einzelnen Farbstoffkomponenten mit ungleichen Geschwindigkeiten nach unten wandern. Eine gelbe Verbindung (Carotin) passierte die ganze Kolonne und gelangte in das Filtrat.

Die zusammengesetzte Natur des Chlorophylls und des Blattgelbs war damit bewiesen und die Art der Bestandteile richtig erkannt.

Nun zerschnitt TSWETT die Säule mit dem Skalpell und löste einzeln die individuellen Farbstoffe heraus, z. B. durch Zufügen von etwas Sprit. Nachdem das entfärbte Adsorbens aus den einzelnen Portionen durch Filtration ausgeschaltet wurde, standen die einheitlichen Pigmentlösungen zur Spektroskopie sowie zur chemischen Untersuchung bereit.

## II.

Die *theoretischen Grundlagen* des einfachen Verfahrens, das einen großen Fortschritt gegenüber der Kapillaranalyse bedeutet, wurden bereits von dem Entdecker der Chromatographie erkannt. Es handelt sich offenbar um eine Selektion, auf Grund der Verschiedenheit von Adsorptionsaffinitäten, gegenüber einem gemeinsamen Adsorptionsmittel:

Betrachtet man die gesamte Aufnahmefähigkeit einer gegebenen Adsorbensmenge als konstant, so werden sich um diese Oberflächenkräfte alle in der Lösung vorliegenden Substanzen gleichzeitig, jedoch mit verschiedenem Enderfolg bewerben. Reicht die Menge des Adsorptionsmittels zur Bindung des gesamten (im Hinblick auf die einzelnen Adsorptionskoeffizienten verfügbaren) Pigments nicht aus, so wird nur die mit der *stärksten Affinität* ausgestattete Farbstoffart fixiert und hierdurch die adsorbierende Oberfläche „erschöpft“.

Dies ist in der Tat der Fall, als die auf die Säule gegossene Lösung zunächst mit der obersten, hinreichend dünn gedachten Scheibe in Berührung kommt. Durch das Passieren der letzteren ist also die Lösung nur in bezug auf ihren best-adsorbierbaren

# Dreißig Jahre Chromatographie

Von

L. ZECHMEISTER und L. v. CHOLNOKY

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 28. 3. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 23. 4. 1936)

## I.

Überblickt man die Geschichte der organischen Chemie, so wird ersichtlich, wie oft eine gewaltige Steigerung der Arbeitsmöglichkeiten von physikalischer Seite ausgegangen ist. Während aber z. B. die spektroskopische, die polarimetrische, die refraktometrische Methode bei dem Studium der Kohlenstoffverbindungen bereits allgemein ausgenützt wird, errang eine besondere Ausführungsform der Adsorptionsanalyse erst vor kurzem die Anerkennung weiterer Kreise.

Gelegentlich der Untersuchung von *Blattgrünauszügen* hat der verdienstvolle russische Botaniker M. TSWETT ein originelles und, wie es sich viel später erwies, überraschend vielseitig anwendbares Verfahren ersonnen, zum Nachweis sowie zur Trennung von Farbstoffen. Gerade vor 30 Jahren bezeichnete er diese Versuchstechnik als „*Chromatographische Adsorptionsmethode*“, kurz „*Chromatographie*“<sup>1</sup>.

Schüttelt man die gemeinsame Lösung von mehreren stark gefärbten Verbindungen mit einem geeigneten Adsorbens, so findet, je nach den Mengenverhältnissen und den Adsorptionskoeffizienten, eine Verteilung zwischen den beiden Phasen statt. Günstige Bedingungen vorausgesetzt, werden die einzelnen Farbstoffe mehr oder weniger tief in das Adsorptionsmittel eindringen und sich dort anreichern. Das Adsorbat ist dann ein Gemisch, zu dessen Zerlegung kein einfacher Weg zur Verfügung steht. Ganz anders, nämlich viel günstiger, liegen jedoch die Verhältnisse, falls die Durchströmung des Adsorbens nur in *einer* definierten Richtung erfolgt.

In seiner grundlegenden Versuchsreihe goß TSWETT<sup>2</sup> den petrolätherischen Blattauszug auf eine, in ein vertikal gestelltes Glasrohr eingestampfte Säule von pulverförmigem Calciumcarbonat und stellte fest, daß der scheinbar homogene Pigmentinhalt der

<sup>1</sup> Ber. dtsh. botan. Ges. 24 (1906) 234.

<sup>2</sup> Siehe das Zitat am Ende dieses Aufsatzes.



durchsickernden Lösung sich alsbald zerlegt: im oberen Säulenteil erschien eine gelbe Scheibe, knapp darunter sah man zwei grüngefärbte Zonen, während drei andere, gelbe Komponenten noch weiter nach unten vorgedrungen sind und erst in den tiefer liegenden Bezirken des Carbonats hängen blieben. Noch viel schöner wird das „Chromatogramm“, wenn man beträchtliche Mengen des reinen Lösungsmittels nachgießt. So wird nämlich das Bild „entwickelt“ und die weißen Zwischenräume verbreitern sich, indem die einzelnen Farbstoffkomponenten mit ungleichen Geschwindigkeiten nach unten wandern. Eine gelbe Verbindung (Carotin) passierte die ganze Kolonne und gelangte in das Filtrat.

Die zusammengesetzte Natur des Chlorophylls und des Blattgelbs war damit bewiesen und die Art der Bestandteile richtig erkannt.

Nun zerschnitt TSWETT die Säule mit dem Skalpell und löste einzeln die individuellen Farbstoffe heraus, z. B. durch Zufügen von etwas Sprit. Nachdem das entfärbte Adsorbens aus den einzelnen Portionen durch Filtration ausgeschaltet wurde, standen die einheitlichen Pigmentlösungen zur Spektroskopie sowie zur chemischen Untersuchung bereit.

## II.

Die *theoretischen Grundlagen* des einfachen Verfahrens, das einen großen Fortschritt gegenüber der Kapillaranalyse bedeutet, wurden bereits von dem Entdecker der Chromatographie erkannt. Es handelt sich offenbar um eine Selektion, auf Grund der Verschiedenheit von Adsorptionsaffinitäten, gegenüber einem gemeinsamen Adsorptionsmittel:

Betrachtet man die gesamte Aufnahmefähigkeit einer gegebenen Adsorbensmenge als konstant, so werden sich um diese Oberflächenkräfte alle in der Lösung vorliegenden Substanzen gleichzeitig, jedoch mit verschiedenem Enderfolg bewerben. Reicht die Menge des Adsorptionsmittels zur Bindung des gesamten (im Hinblick auf die einzelnen Adsorptionskoeffizienten verfügbaren) Pigments nicht aus, so wird nur die mit der *stärksten Affinität* ausgestattete Farbstoffart fixiert und hierdurch die adsorbierende Oberfläche „erschöpft“.

Dies ist in der Tat der Fall, als die auf die Säule gegossene Lösung zunächst mit der obersten, hinreichend dünn gedachten Scheibe in Berührung kommt. Durch das Passieren der letzteren ist also die Lösung nur in bezug auf ihren best-adsorbierbaren

Inhaltsstoff verdünnter geworden. Ansonsten blieb sie unverändert und sie tritt nun in die nächst tiefer liegenden Bezirke ein, wo der Restbetrag der erwähnten Substanz allmählich erschöpft und festgehalten wird. Sofort übernimmt ihre Rolle eine andere Verbindung, an der die stetig weitersickernde Flüssigkeit alsbald ebenfalls völlig verarmt, nachdem der zweite Farbstoff, unterhalb des ersteren, sich in der Säule abgelagert hat. So läuft das Spiel weiter, bis die Lösung praktisch farblos geworden ist und bis man schließlich in der von oben nach unten geltenden Reihenfolge der ausgebildeten Farbzonen ein Schema der *Adsorptionsrangordnung* erblickt.

Die gegebene Beschreibung der bei dem Zustandekommen des Chromatogramms verlaufenden Vorgänge ist nur in groben Zügen zufriedenstellend und sie harrt noch der Ergänzung in bezug auf feinere Teilprozesse. Denn offenbar trifft die Annahme nicht streng zu, daß die Oberfläche jedes einzelnen Körnchens von vorneherein und ausschließlich die mit der größten Affinität ausgestattete Komponente binde. Vielmehr werden auch Bruchteile des übrigen Farbstoffinhaltes in der Elementarschicht hängen bleiben; sie werden jedoch von der stetig nachfolgenden „stärksten“ Komponente aus ihrer Adsorptionsverbindung *verdrängt*, d. h. wieder in Lösung gebracht. Nach der Freilegung lassen sie sich von dem Flüssigkeitsstrom in die nächst tiefer liegenden Bezirke mitreißen, wo sie, vorübergehend fixiert, wiederum eine Verdrängung erleiden. Sie lagern sich endgültig erst ab, wenn nichts „Stärkeres“ mehr nachkommt, wenn also (in einem höher liegenden Säulenteil) der Farbring des Verdrängers bereits fertig ausgebildet ist.

Die experimentellen Stützen dieser Anschauung reichen bis zu TSWETT zurück. Auch wir hatten wiederholt Gelegenheit, diese eigenartigen Verhältnisse zu beobachten. So wurde z. B. die Lösung eines homogenen Farbstoffs eingeführt, welcher in der Nähe des oberen Säulenrandes hängen blieb. Nachdem das Chromatogramm sich stabil ausgebildet hatte, haben wir die Lösung einer zweiten, und zwar stärker adsorbierbaren Verbindung aufgegossen, mit dem Ergebnis, daß der früher erhaltene Farbring alsbald nach unten wanderte und ihren Platz an das zweite Pigment abtrat. Wiederholt man aber den Versuch in der umgekehrten Reihenfolge der Farbstoffe, so findet eine derartige Verdrängung nicht statt. Die Lösung des später eingeführten (schwächer adsorbierbaren) Farbstoffes passiert jetzt den bereits fixierten Farb-



ring, um eine tiefer liegende Stelle zu belegen. In beiden Fällen erhält man schließlich das nämliche Chromatogramm. Unter sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen ist also nur die Reihenfolge der einzelnen Körper gegeben, während der in der Kolonne absolut eingenommene Platz jedes Farbstoffs von der Art der übrigen abhängt.

Interessant sind auch die Vorgänge, die sich beim „*Entwickeln*“ des Chromatogramms abspielen. Saugt man reines Lösungsmittel nach, so wird (den einzelnen Adsorptionskoeffizienten entsprechend) Farbstoff herausgelöst; in der Elementarschicht steuert die Verteilung zwischen den beiden Phasen dem betreffenden Adsorptionsgleichgewicht zu. Ist dasselbe erreicht worden, so läuft die Lösung, in bezug auf die Konzentration an dem betreffenden Farbstoff, unverändert durch die tieferen Lagen der Zone. Sobald sie jedoch auf farbstofffreie Bezirke stößt, setzt von neuem Adsorption ein und nun läßt sich der Farbstoffinhalt von einer Reihe dünngedachter Scheiben schließlich vollständig abfangen. Die Flüssigkeit fließt also farblos weiter, nachdem ihr Pigmentinhalt, im Verlaufe der erwähnten Vorgänge, allmählich von Null bis zu einem Grenzwert angestiegen ist, um wieder auf Null zu sinken (TSWETT).

Jede Volumeinheit des Solventen löst einen bestimmten Bruchteil des Farbstoffes heraus und transportiert ihn nach einem tiefer liegenden Bezirk der Kolonne. Das Integral einer großen Anzahl solcher Teilprozesse kommt in einem langsamen *Abwärtswandern* sämtlicher Pigmentkomponenten zur Geltung. Es ist klar, daß die Wanderung der einzelnen Zonen, schon mit Rücksicht auf die Verschiedenheit der Adsorptionskoeffizienten, mit ungleichen Geschwindigkeiten einsetzen und verlaufen wird. Im allgemeinen werden die am schwächsten adsorbierbaren und leichtest eluierbaren Komponenten am raschesten nach unten geführt. Da aber gerade solche Farbstoffe schon von Haus aus die untersten Abschnitte des rohen Chromatogramms gebildet haben, müssen sich die weißen Zwischenräume während des Entwickelns vergrößern oder sie zeigen sich überhaupt erst jetzt. Das Chromatogramm dehnt sich aus, sehr zum Vorteil des Experimentators, der nun die aus dem Rohr gedrückte Säule zu *zerschneiden* hat.

Über die darauf folgende *Elution* der einzelnen Farbstoffe aus den Säulenteilen sei folgendes vermerkt. Das geeignete Mittel hierzu ist empirisch zu wählen. Wendet man z. B. Schwefelkohlenstoff, Benzin, Petroläther, Tetrachlormethan im Hauptversuch an,

so bewirkt nach TSWETT meist schon der Zusatz von etwas Sprit sofortige Elution. Man erwarte natürlich nicht, daß eine Verbindung aus einem Medium, in welchem sie schwer löslich ist, leicht adsorbiert werde, während gute Solventen zur Elution geeignet seien. Oft zeigt sich gerade das Gegenteil; z. B. läßt sich das Carotin aus Benzin sehr gut chromatographisch festhalten und mit Hilfe von Alkohol eluieren, obwohl es im ersteren Solvent verhältnismäßig reichlich, in dem letzteren so gut wie gar nicht löslich ist. Hier handelt es sich eben nicht um einfache Lösungsvorgänge, sondern um die Zerlegung von Adsorbaten, wobei die Verhältnisse betr. Oberflächenspannung und mitunter auch chemische Faktoren mitspielen.

### III.

Die *Technik der Chromatographie* ist einfach. Wir beschreiben sie an Hand der nebenstehend abgebildeten Vorrichtung, die sich in unserem Laboratorium seit Jahren bewährt hat und meist mit den Maßen  $10 \times 150$  bis  $60 \times 260$  mm verfertigt wird<sup>3</sup>. Zwecks Füllung entfernt man den unten angeschliffenen Ansatz, führt von oben eine passende, durchlöchernte Porzellanplatte ein, schichtet etwas Watte darauf und schließlich, in kleinen Portionen, das getrocknete und gesiebte Adsorptionsmittel (z. B. Calciumcarbonat, Calciumhydroxyd, Aluminiumoxyd, Zuckerpuder, Bleicherde usw.), das im vertikal gestellten Rohr mit Hilfe eines Holzpistills anteilweise festgestampft wird. Etwa  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{4}$  des Rohrinhaltes bleibt frei. Nun wird der Unterteil angesetzt, der Apparat mittels eines Gummistopfens an eine Saugflasche montiert und die letztere mit der Pumpe verbunden. Unter mäßigem Saugen gießt man die Lösung allmählich auf, so daß die obere Grenzfläche des Adsorbens ständig mit Flüssigkeit bedeckt bleibe. Nach dem Fixieren des Farbstoffinhaltes beginnt man, ohne Unterbrechung, nach und nach reichliche Mengen des reinen Lösungsmittels einzuführen. Verläuft das Entwickeln allzu langsam, so ist der Zusatz eines schwachen Elutionsmittels statthaft.



<sup>3</sup> CHOLNOKY, Ber. ung. pharm. Ges. 9 (1933) 400; die Verf., Liebigs Ann. Chem. 509 (1934) 276. — Eine viel mehr Material fassende Apparatur wurde von WINTERSTEIN und SCHÖN beschrieben: Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. 230 (1934) 139. — In manchen Fällen ist die Verarbeitung einer Anzahl von kleineren Röhren vorteilhafter; z. B. wurden die entsprechenden Schichten von 380 Chromatogrammen vereinigt: Liebigs Ann. Chem. 516 (1935) 30.



Hat man das Rohr vor dem Versuch gleichmäßig gefüllt, so zeigen alle Teile des fertigen Chromatogramms eine tadellos waagrechte Schichtung, was sich jedoch nicht immer erreichen läßt. Man sieht dann Verbiegungen und Verzerrungen der einzelnen Zonen. Ein geübter Arbeiter gleicht derartige Fehler bei der Aufteilung der Kolonne aus, durch kunstgerechtes Abschaben gewisser Säulenteile. Zur vollkommenen Scheidung der Komponenten dient, wenn nötig, eine Wiederholung der Adsorptionsanalyse, nachdem man die gewünschte Pigmentfraktion aus seinem Eluat in das ursprünglich angewandte Lösungsmittel oder in ein anderes Medium übergeführt hat. Nun wird jede Komponente zum Hauptfarbstoff des betreffenden Chromatogramms und läßt sich leicht von den Begleitern trennen.

#### IV.

Der *diagnostische Wert* des Verfahrens ist, wie schon TSWETT hervorhebt, sehr groß: die Einheitlichkeit bzw. die zusammengesetzte Natur eines Pigments kann oft in wenigen Minuten festgestellt werden. Bei einiger Übung schätzt man auch die relativen Mengenverhältnisse richtig ein, doch sei in diesem Zusammenhang betont, daß zwischen der Dicke der Farbscheiben und der Pigmentmengen keineswegs Proportionalität besteht. Denn abgesehen von anderen Faktoren, enthält oft die Rohlösung farblose Begleiter, die das Aussehen des Chromatogramms beeinflussen. Zonen mit stark verunreinigtem Material zeigen nicht selten die Tendenz, sich abnormal auszubreiten, wobei natürlich auch der Farbton verschoben wird.

Zu vortrefflichen quantitativen Ergebnissen führt die Mikrokolorimetrie der einzelnen Eluate. Dabei sollte aber die Identifizierung mit bekannten Farbstoffen nicht leichtfertig erfolgen. Die regelmäßig angewandte spektroskopische Messung genügt nicht immer, da, wie bekannt, die Lichtextinktion vorwiegend von der chromophoren Gruppierung und nicht von dem Bau des Gesamtmoleküls abhängig ist. Daher ziehe man auch chemische Merkmale, wie Farbreaktionen, zu Rate, ferner die Kristallisationsfähigkeit, sowie Größe und Form der Kristalle, endlich auch das „Misch-Chromatogramm“.

Das letztere dient zur Entscheidung der Frage, ob zwei Präparate identisch sind oder nicht. Ein künstlich bereitetes Gemisch wird gelöst und im Adsorptionsrohr geprüft. Man sieht dann ohne weiteres, ob das Chromatogramm nur von einer ein-

zigen Farbzone gebildet wurde bzw. ob eine Aufteilung stattgefunden hat. Die Misch-Chromatographie ist der Bestimmung des Misch-Schmelzpunktes an die Seite zu stellen und sie erfordert in günstigen Fällen kaum mehr Substanz als jene altbewährte Identitätsprobe.

Wie aus den obigen Ausführungen ersichtlich ist, wird man an ein Farbstoffpräparat in Zukunft größere Anforderungen stellen müssen als bisher, bevor die Einheitlichkeit endgültig ausgesprochen wird: das Pigment muß „chromatographisch homogen“ sein. Oft wird die TSWETT<sup>sche</sup> Säule auch dort Uneinheitlichkeit anzeigen, wo alle üblichen physikalischen und chemischen Methoden versagt haben. Bei dem gegenwärtigen Stand namentlich der Biochemie ist es indessen wichtig, noch unbekannte Heterogenitäten der Natur abzuringen.

## V.

Als das zusammenfassende Werk von TSWETT<sup>4</sup> (1910) erschien, wandte man die Chromatographie außerhalb seines Laboratoriums kaum an; er zitiert Arbeiten von KRÄNZLIN<sup>5</sup> und von STOKLASA<sup>6</sup>. Aber auch in den nachfolgenden Jahren blieb die neue Arbeitstechnik fast unberücksichtigt, wobei der Umstand mitspielte, daß das TSWETT<sup>sche</sup> Buch leider nur in russischer Sprache erschien. Man kann das von 1906 bis 1931 reichende Vierteljahrhundert als die Latenzzeit in der Geschichte der Chromatographie bezeichnen. Die nachfolgend aufgezählten, isoliert gebliebenen Aufsätze stammen aus dieser Frühperiode.

Einer der ersten Autoren, der die Tragweite des neuen Verfahrens erkannte, war PALMER, der, gemeinsam mit ECKLES<sup>7</sup>, schon 1913—1914 die Bearbeitung des Milchfettpigments und anderer tierischer und pflanzlicher Produkte ausführt. Auch hat PALMER in seiner Monographie<sup>8</sup> (1922) die chromatographische Technik beschrieben und gewürdigt. Inzwischen nahm VEGEZZI<sup>9</sup> (1916) die Trennung von Farbstoffen der Schneckenleber vor.

<sup>4</sup> Zitat am Ende dieses Aufsatzes.

<sup>5</sup> Dissert. Berlin (1908).

<sup>6</sup> STOKLASA, BRDLIK und ERNST, Ber. dtsch. botan. Ges. 27 (1907) 10.

<sup>7</sup> J. biol. Chem. 17 (1914) 191, 211, 223, 237, 245; Missouri agr. exper. stat. 9 (1914) 313; 10 (1914) 339; 11 (1914) 391; 12 (1914) 415.

<sup>8</sup> Carotinoids and related pigments, New York; The chemical catalog Co. (1922).

<sup>9</sup> Dissert. Fribourg (1916).



Etwas spätere einschlägige Arbeiten stammen von COWARD<sup>10</sup> (1924), sowie von LIPMAA<sup>11</sup> (1926) und betreffen Blumenauzüge bzw. die Scheidung von Rhodoxanthin und Xanthophyll.

Die Blütezeit der Chromatographie datiert seit 1931 und ist vor allem durch die Übertragung der Versuche in den *präparativen Maßstab* gekennzeichnet.

TSWETT arbeitete mit kleinen Stoffmengen und pflegte die gelösten Farbstoffe nicht abzuscheiden. So kannte man ihre Kristallisierbarkeit kaum und sie gelangten auch nie zur chemischen Analyse; deshalb blieb manche gute Beobachtung unbeachtet oder sie wurde stillschweigend angezweifelt. Daß aber bereits TSWETT die präparative Anwendbarkeit der Chromatographie bewußt war, zeigt u. a. sein Versuch, in welchem die Isolierung von „Lecithin“-Kristallen aus frischem Eigelb durchgeführt wird: Der entsprechend vorbehandelte Extrakt floß durch eine Inulinsäule und das Fixierte wurde so lange mit Petroläther gewaschen, bis die abtropfende Lösung, auf Seidenpapier verdampft, keinen Fettfleck mehr hinterließ. Nun wurde mit Sprit eluiert und die Flüssigkeit verdampft; sie lieferte myelinförmige Kristalle einer doppelbrechenden Substanz von wachsartiger Konsistenz.

Derartige, vereinzelte Beobachtungen sind indessen ohne allgemeineren Einfluß auf die organische Arbeitsweise geblieben. Das TSWETT'sche Verfahren gewann erst in einem Zeitpunkt Aktualität, als aus den klassischen Enzymforschungen von WILLSTÄTTER und seiner Schule bereits bekannt geworden war, daß man durch planmäßig geleitete Adsorptionen und Elutionen feine strukturelle Unterschiede präparativ erfassen kann.

Die Chromatographie wurde anfangs 1931 von KUHN und LEDERER<sup>12</sup> sowie von KUHN, WINTERSTEIN und LEDERER<sup>13</sup> mit Erfolg in die präparative Chemie der *Polyenfarbstoffe* eingeführt. Die erstere Untersuchung betrifft die Zerlegung des damals gerade 100 Jahre lang bekannt gewesenen Carotins in seine Komponenten, nebst Isolierung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Carotin, während die letztgenannten Autoren das Lutein aus verschiedenen Pflanzenteilen gewannen und den Eidotterfarbstoff aufteilen konnten. So ging die 1910 gemachte Voraussage von TSWETT in Erfüllung: „Sehr möglich, daß das Blattcarotin kein chemisches Individuum ist, sondern ein Ge-

<sup>10</sup> Biochem. J. 18 (1924) 1114.

<sup>11</sup> C. r. Acad. Sci. Paris 182 (1926) 847.

<sup>12</sup> Naturwiss. 19 (1931) 306; Ber. dtsch. chem. Ges. 64 (1931) 1349.

<sup>13</sup> Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. 197 (1931) 141.

misch von 2 oder von einigen Homologen, welche man mit Hilfe der Adsorptionsmethode voneinander scheiden könnte, unter Benützung geeigneter Adsorbenten.“

Noch Ende 1931 hat PETTER<sup>14</sup>, unabhängig von den erwähnten Forschungen, das Verfahren von TSWETT zur Aufteilung des Bakterioruberins benützt, gleichfalls in präparativem Maßstab.

In den letzten Jahren verhalf die präparativ ausgeführte Chromatographie, namentlich in den Händen von KARRER<sup>15</sup> sowie von KUHN<sup>16</sup> und ihrer Mitarbeiter, die Chemie der Carotinoide zu einem neuen Aufschwung, so daß diese Methodik aus dem erwähnten Gebiet gar nicht mehr weggedacht werden kann. Die Versuchsführung wird ständig ausgestaltet; so trennt man z. B. mit Hilfe von Calciumhydroxyd (KARRER und WALKER<sup>17</sup>) das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Carotin auf einen Schlag. Der Leitgedanke bei allen diesen und von anderer Seite ausgeführten Untersuchungen ist: die in größerem Maßstab ausgeführte Scheidung durch Reindarstellung und Analyse der individuellen Farbstoffe zu ergänzen, um die Präparate der strukturellen Klärung zuzuführen. Die Anzahl der auf dem Gebiet der Polyene höherer und niederer Pflanzen (inkl. Pilz- und Bakterienfarbstoffe) veröffentlichten Arbeiten geht bereits in die Hunderte, so daß wir auf Sammelwerke verweisen müssen (s. unten). Neuestens hat die rege Tätigkeit sich auch auf das tierische Lipochrom ausgedehnt (KUHN, KARRER, v. EULER, LEDERER, WILLSTAEDT, HEILBRON, ZECHMEISTER-TUZSON u. a.). Die erste moderne Zusammenfassung der chromatographischen Arbeitsweise stammt von WINTERSTEIN<sup>18</sup>.

Im Verlaufe der mit Polyenen ausgeführten Studien ist ein bedeutendes Material betr. den Zusammenhang zwischen chemischer *Struktur* und *Adsorptionsverhalten* gesammelt worden. Während die Überlegungen von TSWETT auf physikalische Wesenszüge sich beschränken mußten, ist man heute über den Einfluß von gewissen Atomgruppen auf die Adsorptions-Rangordnung recht gut unterrichtet. Je länger ein ununterbrochen konjugiertes Doppelbindungssystem im Molekül sich ausdehnt, je mehr Carbonyle und Hydroxyle vorliegen, ein um so höherer Platz kommt dem chromatographierten Farbstoff in der Säule zu, die Analogie der

<sup>14</sup> Amsterdamer Akad. Wiss. 34 (1931) Nr. 10.

<sup>15</sup> Helv. chim. Acta seit 1931.

<sup>16</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. sowie Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. seit 1931.

<sup>17</sup> Helv. chim. Acta 16 (1933) 641.

<sup>18</sup> Zitat am Ende dieses Aufsatzes.



sonstigen Strukturelemente vorausgesetzt. Die Reihenfolge der Scheiben läuft dann mit der Tiefe des Farbtons parallel.

Es lag nahe, auch das wichtigste Pflanzenpigment, das *Blattgrün*, einer modernen Bearbeitung zu unterziehen. Die schon von TSWETT nachgewiesenen, aber erst von WILLSTÄTTER und STOLL isolierten und analysierten Chlorophylle *a* und *b* haben WINTERSTEIN und STEIN<sup>19</sup> in ausgezeichnetem Reinheitsgrad auf chromatographischem Wege bereitet. Betr. Bakterienchlorophyll sei auf die Forschungen von H. FISCHER<sup>20</sup> verwiesen.

Eine Aufteilung von gewissen *künstlichen* Farbstoffen in petrolätherischer Lösung war bereits TSWETT geglückt (Fettblau, Sudan III usw.).

## VI.

Ein neues Zweiggebiet der Chromatographie befaßt sich mit *wasserlöslichen Pigmenten*. Schon vor zwei Jahren erreichte KOSCHARA<sup>21</sup> die Isolierung von Uroflavin aus Harn: die adsorptionsanalytische Methode wird in verschiedenen Varianten bei den Flavinforschungen der KUHN<sup>schen</sup><sup>22</sup> sowie der KARRER<sup>schen</sup><sup>23</sup> Schule angewandt und hierdurch die Klärung eines der interessantesten Kapitel der modernen Biochemie erleichtert. Es sei in diesem Zusammenhang auch auf eine Mitteilung von EULER und BRANDT hingewiesen<sup>24</sup>. KARRER und STRONG<sup>25</sup> dehnten den Anwendungsbereich der Adsorptionsanalyse auch auf Anthocyane aus.

Wasserlösliche künstliche Farbstoffe werden von RUGGLI und JENSEN<sup>26</sup> sowie von WILLSTAEDT<sup>27</sup> verarbeitet.

Selbstverständlich erheischt das Arbeiten in wässrigem oder wasserhaltigem Medium eine entsprechende Wahl der Versuchsbedingungen, namentlich des Adsorbens. Ferner wird man, wie bei älteren Ausführungsformen der Adsorptionsanalyse, den Einfluß der Wasserstoffionen-Konzentration auf die bei der Fixierung und Elution sich abspielenden Vorgänge noch näher studieren

<sup>19</sup> Zitate im Literaturverzeichnis.

<sup>20</sup> FISCHER und HASENKAMP, Liebigs Ann. Chem. 515 (1935) 148.

<sup>21</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 67 (1934) 761.

<sup>22</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. seit 1933.

<sup>23</sup> Helv. chim. Acta seit 1934.

<sup>24</sup> Naturwiss. 23 (1935) 544.

<sup>25</sup> Helv. chim. Acta 19 (1936) 25.

<sup>26</sup> Helv. chim. Acta 18 (1935) 624, 19 (1936) 64.

<sup>27</sup> Svensk kem. Tidskr. 48 (1936) 32 und zwar 48.

müssen. Diesbezügliche Leitgedanken hat jüngst KOSCHARA<sup>28</sup> erörtert.

## VII.

Ein weiteres, eben erst erschlossenes Arbeitsgebiet umfaßt die Chromatographie von *farblosen Substanzen*. Schon TSWETT spricht von einem „unsichtbaren Chromatogramm“ und er hat die Möglichkeit ins Auge gefaßt, einen Farbstoff, dessen Adsorptionsverhalten (verglichen mit den zu isolierenden farblosen Verbindungen) bekannt ist, in die Säule einzuführen und so die Lage der farblosen Ringe zu markieren. Dies mag in seltenen Fällen ausführbar sein, zu einem allgemeineren Verfahren gelangt man so nicht.

Es kommt vor, daß man keinen besonderen Kunstgriff anzuwenden braucht, z. B. wenn ein Bestandteil leicht die Kolonne passiert, ein anderer fest haften bleibt. Im allgemeinen wird man indessen bestrebt sein, unmittelbare Beobachtungen mit dem Auge zu machen, also irgendwie *Farbe hervorzurufen*. So benützte z. B. KÖGL<sup>29</sup> bei der Adsorptionsanalyse des Heteroauxins die Farbreaktion mit Eisenchlorid-Salzsäure, welche mit dem Filtrat negativ, mit den einzelnen Schichten teils positiv ausfiel. In unserem Laboratorium bewährte sich in mehreren Fällen die Bepinselung der herausgepreßten Säule mit einem Farbreaens: man zieht einen dünnen Strich entlang der Längsachse, stellt die einzelnen Lagen fest, schabt den bepinselten Streifen ab und zerschneidet die Kolonne<sup>30</sup>.

RUGGLI und JENSEN (l. c.) gelang die Trennung von Naphtol-Sulfosäuren wie folgt: das unsichtbare Chromatogramm wird so lange mit Wasser entwickelt, bis die einzelnen Zonen nacheinander in das Filtrat gelangen. Man fängt sie in einer Diazolösung auf und erhält z. B. mit 1-Naphtol-4-sulfosäure einen roten, mit der 2-Naphtol-4-säure einen violetten Farbstoff. In einem anderen Versuch wurde die herausgedrückte Kolonne mit der Diazolösung übergossen, wobei sie sich teils violett, teils rot anfärbte.

STRAIN<sup>31</sup> verwandelt die farblosen Ketone in gelbe Dinitrophenylhydrazone, um die letzteren, wie üblich, zu trennen und schließlich die chromophore Gruppierung wieder abzuspalten.

<sup>28</sup> Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. 239 (1936) 89.

<sup>29</sup> KÖGL, HAAGEN-SCHMIT und ERXLEBEN, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. 228 (1934) 90.

<sup>30</sup> Unveröffentlicht.

<sup>31</sup> J. Americ. chem. Soc. 57 (1935) 758.



Vielleicht den größten Fortschritt bedeutet aber, namentlich in bezug auf aromatische Stoffe, die Verknüpfung von zwei leistungsfähigen Methoden: der Adsorptions- und der *Fluoreszenzanalyse*. Nach unabhängig voneinander ausgeführten Arbeiten von KARRER und SCHÖPP<sup>32</sup> bzw. von WINTERSTEIN<sup>33</sup> wird das unsichtbare Chromatogramm im Quarzrohr oder nach dem Herauspressen für sich allein mit einer Quarzlampe bestrahlt. Man zerteilt dann die Säule auf Grund der verschiedenen Fluoreszenzerscheinungen, die von den einzelnen Bezirken ausgehen. KARRER bezeichnete diese Arbeitsweise als „Ultra-Chromatographie“. Dieselbe ist in den Händen von WINTERSTEIN und seiner Mitarbeiter namentlich bei der Scheidung von solchen Teerbestandteilen nützlich geworden, in welchen viele kondensierte Ringe enthalten sind (Isolierung von krebserregenden Komponenten). Technische Probleme werden von den GRASSMANN<sup>schen</sup> Versuchen<sup>34</sup> betr. Ultra-Chromatographie der Gerbstoffe berührt.

Ist ein farbloser Bestandteil systematisch anzureichern oder von farbigen Begleitstoffen zu trennen, so wird eines der angegebenen Verfahren benützt. Als Beispiele erwähnen wir die Scheidung von Carotinoiden und A-Vitamin (KARRER und SCHÖPP)<sup>35</sup>, die Darstellung von reinen A-Vitamin-Präparaten (KARRER, v. EULER, HEILBRON)<sup>36</sup> sowie von Hormonen (DUSCHINSKY und LEDERER)<sup>37</sup>.

### VIII.

Im Rahmen der obigen Ausführungen war es kaum möglich, das behandelte Gebiet selbst skizzenhaft zu umreißen, so daß die Leistung mancher Forscher nicht gebührend verzeichnet werden konnte. Wir beschränkten uns auf einen Rückblick aus geschichtlicher Perspektive, mit der Zielsetzung, das Interesse von Fachgenossen, in deren Laboratorien noch nicht chromatographiert wird, auf die vielfältigen Möglichkeiten zu lenken, in bezug auf Diagnose und Analyse, Trennung und Reindarstellung, Vergleich

<sup>32</sup> Helv. chim. Acta **17** (1934) 693.

<sup>33</sup> Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **220** (1933) 247, **230** (1934) 146, 158, 169. SCHÜRCH und WINTERSTEIN, ebenda **236** (1935) 79.

<sup>34</sup> Collegium Nr. 779, III, S. 114, und Nr. 785, IX, S. 401 (1935).

<sup>35</sup> Helv. chim. Acta **15** (1932) 745.

<sup>36</sup> Zusammenfassung: ZECHMEISTER, Lipochrom und Vitamin A; in SCHÖNFELD-HEFTER: Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte. Bd. I. S. 185. Wien: Julius Springer (1935).

<sup>37</sup> Bull. Soc. Chim. biol. **17** (1935) 1534.

und Unterscheidung von natürlichen und künstlichen Kohlenstoffverbindungen.

Man sieht aus dem Werdegang der Laboratoriumstechnik, daß jedes originelle Arbeitsverfahren in rascher Folge neue Gebiete erobert, bis sie sich schließlich erschöpft und von einer leistungsfähigeren Methode abgelöst wird, welche die Grenzpfähle der Erkenntnis wiederum weiter rückt. Wir hoffen, gezeigt zu haben, daß man sich gegenwärtig in der Entfaltungsperiode der Chromatographie befindet und in mancher Hinsicht aus dem Vollen schöpfen kann. Zweifellos werden die nächsten 30 Jahre weitere, noch ungeahnte Fortschritte bringen, aber schon heute gebührt volle Anerkennung dem Bahnbrecher TSWETT, dessen fruchtbare Idee ein Vierteljahrhundert unbeachtet blieb.

### Zusammenfassende Literatur.

TSWETT, M.: Die Chromophylle in der Pflanzen- und Tierwelt. SS. 378. Warsava: Tipogr. Warschawskago utschebnago Okrug (1910, russisch).

WINTERSTEIN, A. und G. STEIN: Fraktionierung und Reindarstellung organischer Substanzen nach dem Prinzip der chromatographischen Adsorptionsanalyse. Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 220 (1933) 247

WINTERSTEIN, A.: Fraktionierung und Reindarstellung von Pflanzenstoffen nach dem Prinzip der chromatographischen Adsorptionsanalyse. In G. KLEINS Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV, SS. 1403—1437. Berlin: Julius Springer (1933).

ZECHMEISTER, L.: Carotinoide. Ein biochemischer Bericht über pflanzliche und tierische Polyenfarbstoffe. SS. 94—102. Berlin: Julius Springer (1934).

LEDERER, E.: L'adsorption chromatographique et ses applications. Chimie et industrie 33 (1935) 1072.

WILLSTAEDT, H.: Über chromatographische Analyse und ihre Anwendungen. Svensk kem. Tidskr. 48 (1936) 32.

### Berichtigung zur Arbeit über

„Das Liesegang-Phänomen bei der Fällung von Jod in Abwesenheit eines Gels“<sup>1)</sup>

Von BINAYENDRA NATH SEN, Kalkutta

Auf der Seite 11 der genannten Arbeit hat es in der 5. Zeile von oben anstatt 5 cm zu heißen 0.5 cm; in der 8. Zeile von oben und auf S. 10 in der Zeile 22 von oben anstatt Kalziumchloridlösung Kaliumchloridlösung.

<sup>1)</sup> Mh. Chem. 67 (1936) 10 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 144 (1935) 584.